ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

93. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 330 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 17. Dezember 1934.

Seite

Erwin Schopper, Neubestimmung der elektrischen Elementarladung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934) 1

Josef A. Priebsch, Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in verschiedenen Gasen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934) 22

F. v. Schmoller, Untersuchungen über den Matteucci-Effekt. Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934) 35

F. v. Schmoller, Über unsymmetrische Rechteckschleifen bei zirkularer Magnetisierung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934) 52

W. Holst, Über die Rotationsstruktur der AlCl-Banden. (Eingegangen am 16. November 1934) 55

Eugen Maier, Die Glimmentladung im Gasstrom hoher Geschwindigkeit. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934) 65

A. v. Hippel, Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenid-Kristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1934) 86

O. v. Auwers, Bemerkung zum Halleffekt von Kupferoxydul. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) (Eingegangen am 18. November 1934) 90

Aug. Wendt und **H. Heun,** Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934) 92

J. A. M. v. Liempt und **J. A. de Vriend,** Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1934) . . 100

Werner Kolhörster und **Ludwig Jánossy,** Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe. (Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1934) . . 111

F. v. Krbek, Wellenmechanik und Kausalität. (Eingegangen am 26. Nov. 1934) 123

Adolf Smekal, Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. W. Stepanow. (Eingegangen am 26. November 1934) 125

Arun K. Dutta und **Suresh C. Deb,** Über die spektroskopische Untersuchung der Struktur der Halogenwasserstoffe. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1934) 127

S. M. Mitra, Über die kontinuierliche Bande des Glycerins. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1934) 141

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 4. Januar 1935.

Heinz Wolff, Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus von Steinsalzkristallen in höheren Temperaturen Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1934) 147

Seite

Adolf Smekal, Eine neue Translationsbedingung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. November 1934) 166

Werner Mangler, Einfluß der Ziehrichtung auf die Zerreißfestigkeit von gezogenem Plattenglas. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1934) 173

H. Beutler, Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P^0_{3/2}$ und $^2P^0_{1/2}$. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1934) 177

E. Nähring, Atomstreuvermögen von Palladium für Kupfer-K-Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934) 197

W. Finkelnburg, Bemerkung über die Deutung der kontinuierlichen Spektren von Flammen und Bogenentladungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1934) 201

E. Olsson, Das Absorptionsspektrum des Na D. (Eingegangen am 22. November 1934) 206

E. Fr. Russ, Der Induktionsofen ohne Badbewegung beispielsweise zum Schmelzen von Leichtmetallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1934) 220

A. Huber, Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1934) 227

H. Jensen, Ergänzung zur Arbeit: Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom. (Eingegangen am 1. Dezember 1934) 232

H. Jensen, Bemerkung zur Arbeit von Herrn G. Steensholt: „Über die Stabilität der Ionengitter". (Eingegangen am 1. Dezember 1934) . . . 236

A. Faessler und **G. Küpferle,** Das relative Reflexionsvermögen einiger Röntgenspektrometerkristalle. (Eingegangen am 3. Dezember 1934) 237

F. Preisach, Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen-Nickel-Legierungen. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1934) 245

A. Worobjew, Über den elektrischen Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz bei Beleuchtung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1934) 269

E. Rupp, Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen". (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) (Eingegangen am 18. Dezember 1934) 278

Berichtigung zu der Arbeit: „Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung" von W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew 278

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 19. Januar 1935.

Marius Kratzenstein, Untersuchungen über die „Wolke" bei Molekularstrahlversuchen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1934) . . 279

Karl Wirtz, Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit homogener Glasstäbe. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1934) . . . 292

O. Mohr, Der Einfluß der Sauerstoffbeladung auf das elektrische Verhalten der Ventilschichten von W, Ta, Nb. (Mitteilung aus dem Technischen Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1934) 298

Seite

Ilie C. Purcaru, Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1934) 315

B. S. Madhava Rao, Über die ein mechanisches System betreffenden Theoreme von Liouville und Stäckel. (Eingegangen am 7. Oktober 1934) . . . 320

H. Mandel, Über den möglichen physikalischen Sinn der negativen Energie der Elektronen. (Eingegangen am 17. November 1934) 329

Witold Jacyna (Jacyno), Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. IV. Die thermodynamischen Funktionen des Heliums. (Eingegangen am 22. November 1934) 338

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Bemerkung zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 29. November 1934) 348

A. I. Alichanow, A. I. Alichanian und **B. S. Dżelepow,** Eine Untersuchung über die künstliche Radioaktivität. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1934) 350

Béla Pogány, Beobachtungen über die Zeeman-Aufspaltungen von Linien des Krypton I-, Argon I- und Xenon I-Spektrums. (II. Mitteilung.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1934) 364

Paul Gombás, Ein Näherungsverfahren zur analytischen Berechnung von Wechselwirkungsenergien atomarer Systeme in der Thomas-Fermischen Theorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1934) . . . 378

Heinrich Gude, Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1934) 388

L. F. Broadway, Molekularstreuung in Gasen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1934) 395

Friedrich Knauer, Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1934) 397

O. Haxel, Die Kernumwandlungen des Stickstoffs durch rasche α-Strahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1934) 400

Karl Hans Reiss, Über eine neuartige lichtelektrische Apparatur, speziell zur Untersuchung von Lichtzählern. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 4 Abbildungen. (Eingeg. am 10. Dezember 1934) 411

C. Reinsberg, Zur Theorie der Druckverschiebung der Spektrallinien in der Nähe des Serienendes. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 2 Abbildungen. (Eingeg. am 16. Dezember 1934) 416

L. Farkas und **S. Levy,** Zur Bemerkung von H. C. Burger und P. H. v. Cittert. (Eingegangen am 26. November 1934) 427

W. Scheib und **K. Hedfeld,** Berichtigung zu unserer Arbeit: Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10381 Å. (Eingegangen am 1. Dezember 1934) 428

Werner Kolhörster, Höhenstrahlung und Nova Herculis. (Vorläufige Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.) (Eingegangen am 14. Januar 1935) 429

C. Ramsauer, Bemerkung zu der Arbeit: „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen" von E. Rupp in Berlin-Reinickendorf. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) (Eingegangen am 2. Januar 1935) 432

Seite

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. Februar 1935.

Bengt Edlén, Beitrag zu den Spektren F III, F II und F I. (Eingegangen am 19. Dezember 1934) 433

Erik Bäcklin, Absolute Wellenlängenbestimmung der Al $K\alpha_{1,2}$-Linie nach der Plangittermethode. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1934) 450

P. Jordan, Zur Neutrinotheorie des Lichtes. (Eingegangen am 22. Dezember 1934) 464

Hans Kudar, Physikalische Grundlagen der Plastik von Hohlspiegelbildern. (Eingegangen am 23. Dezember 1934) 473

Joh. Zirkler, Studie mit Th C″. (Eingegangen am 4. Januar 1935) 477

K. Bausch, Untersuchung der Schiebegleitung an Zinneinkristallen. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1934) 479

Rolf Colberg, Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1934) 507

W. Lotmar, Zur Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1934) 528

Arnold Guntsch, Über das ultraviolette Bandenspektrum des Magnesiumhydrids und Magnesiumdeutrids. (Eingegangen am 28. Dezember 1934) 534

Helmut Volz, Über die Trennschärfe von Zählanordnungen. (Eingegangen am 7. Januar 1935) 539

H. Geiger und **Erwin Fünfer,** Die verschiedenen Strahlenarten im Gesamtbild der kosmischen Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1934) 543

Md. Sharf Alam, Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1934) 556

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. Februar 1935.

V. Weisskopf, Über die Polarisation der Elektronen bei der Streuung an Kristallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1934) . . 561

Egil A. Hylleraas, Zur Konvergenzfrage gewisser Näherungslösungen der „äußeren" Gleichung des Zweizentrenproblems. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 49.) (Eingegangen am 18. Dezember 1934) 582

Richard Hilgert, Vergleichende Messungen an Ultra- und γ-Strahlen mit Ionisationskammer und Zählrohr. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1934) 589

H. Schüler und **H. Gollnow,** Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1935) . . . 611

Seite

G. Steensholt, Bemerkung über die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls. (Eingegangen am 10. Januar 1935) 620

B. Trumpy, Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim Nr. 89.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1935) 624

S. Valentiner und **G. Becker,** Über Heuslersche Legierungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1935) 629

Max Steck, Die Massenvariabilität aus der Hypothese von de Broglie. (Eingegangen am 9. Januar 1935) 634

W. Kluge, Der spektrale Photoeffekt an kompakten Cäsiumschichten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1934) 636

K. P. Jakowlew, Über die Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934) . . 644

Chr. Füchtbauer und **F. Gössler,** Verschiebung und Verbreiterung hoher Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber und Xenon. Verbreiterung von Kalium durch Argon. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934) 648

R. Schmid und **L. Gerö,** Über die $B\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$- und $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$-Banden des Kohlenoxyds. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1935) 656

L. Gerö, Über den $A\,^1\Pi$-Zustand des CO. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1935) 669

O. Stierstadt, Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. V. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (2. Teil). Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1935) 676

R. Seeliger und **K. Sommermeyer,** Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1935) . . 692

Max Planck, Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. (Eingegangen am 15. Januar 1935) 696

Kurt Sitte, Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von M. Planck. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Januar 1935) 698

N. Kalabuchow, Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika. (Eingegangen am 30. Dezember 1934) 702

Giulio Racah, Bemerkung zur Arbeit von Herrn Gamow: Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen. (Eingegangen am 23. Dezember 1934) 704

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 26. Februar 1935.

Heinz Schmellenmeier, Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1935) 705

Bengt Edlén, Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Januar 1935) 726

Seite

R. Minkowski, Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1935) 731

Hans Jaffe, Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1934) 741

W. Schaffernicht, Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1935) 762

Teh-hsin Kuo, Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1935) . . 769

W. Kluge, Beitrag zur „durchsichtigen" Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1935) 789

Hans Reichenbach, Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Eingegangen am 8. Januar 1935) 792

Siegfried Valentiner und **Gotthold Becker,** Über das System Nickel-Mangan. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935) 795

S. Flügge, Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik. (Eingegangen am 29. Januar 1935) 804

D. A. Jackson, Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1934) 809

H. Barth, Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson. (Eingegangen am 22. Januar 1935) 813

Carl Leiss, Bemerkungen zu der Arbeit: „Aufbau einer Gerätschaft für Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement", von Heinrich Gude. (Eingegangen am 27. Januar 1935). 814

R. Suhrmann, Bemerkung zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement" von Hermann Gude in Eberswalde. (Eingegangen am 30. Januar 1935) 815

P. K. Sen-Gupta, Berichtigung zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle 816

G. Wataghin, Berichtigung zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw." 816

E. Olsson, Berichtigung zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD" 816

Autorenregister 817

Neubestimmung der elektrischen Elementarladung.

Von **Erwin Schopper** in Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934.)

Durch Zählung der α-Teilchen eines Poloniumpräparates mit einem Geigerschen Spitzenzähler und Messung der transportierten Ladung wurde die mittlere Ladung des einzelnen α-Teilchens gemessen. Rückstoßatome wurden dabei durch eine auf das Poloniumpräparat thermisch aufgedampfte Nickelfolie zurückgehalten. Unter Berücksichtigung der Umladung der α-Teilchen (aus Messungen anderer Autoren) wurde damit die Größe der elektrischen Elementarladung zu $(4{,}768 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-10}$ CGS mit einem wahrscheinlichen Fehler von $1\,‰$ ermittelt.

Die Größe der elektrischen Elementarladung wird zur Zeit mit einer Genauigkeit von $1\,‰$ angegeben, als Mittelwert aus dem Millikanschen e-Wert und einigen errechneten Werten aus Messungen, die den Quotienten h/e bzw. eine Potenz $(h/e)^k$ liefern. Ein zusammenfassender Bericht über die verschiedenen Bestimmungen findet sich bei R. Ladenburg[1]).

Den Anlaß zu einer Neubestimmung der Elementarladung gab die Differenz zwischen den neuerdings aus röntgenspektroskopischen Messungen errechneten e-Werten und Millikans Wert. Eine unabhängige Neubestimmung war um so wünschenswerter, als auch die Millikanschen Messungen durch das Auftreten zweier Maxima in der Verteilungskurve der Einzelwerte eine gewisse Unsicherheit besaßen und die Möglichkeit eines systematischen Fehlers zuließen. Eine ausführliche Diskussion dieser Abweichungen und eine Berechnung des wahrscheinlichsten e-Wertes der Millikanschen wie auch der anderen vorliegenden Messungen hat R. T. Birge[2]) durchgeführt.

1. Meßmethode und Apparatur.

Die zur Bestimmung der Elementarladung angewandte Methode greift zurück auf die alte Methode von E. Rutherford und H. Geiger[3]) und E. Regener[4]): Zählung und Messung der Ladung der von einem Poloniumpräparat ausgehenden α-Teilchen. Sollte mit dieser Methode eine Genauigkeit von $1\,‰$ erreicht werden, so mußten wegen der statistischen Schwankungen mindestens 10^6 α-Teilchen gezählt werden. Es wurde daher ein

[1]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **16**, 468, 1932; Handb. d. Phys. Bd. XXIII, 1933. — [2]) R. T. Birge, Phys. Rev. **1**, 1, 1929; **40**, 228, 1932. — [3]) E. Rutherford, H. Geiger, Phys. ZS. **10**, 42, 1909. — [4]) E. Regener, Berl. Ber. 1909, S. 948.

Geigerscher Spitzenzähler in Verbindung mit einem Verstärker und einem mechanischen Zählwerk zur Zählung der α-Teilchen verwendet. Für die Ladungsmessung zeigte sich ein Einfadenelektrometer von dem von E. Regener für Ultrastrahlungsmessungen entwickelten Typ[1]) als ein sehr brauchbares Präzisionsinstrument. Die Ladung wurde gemessen durch die Spannungsänderung des Elektrometers. Die Elektrometerkapazität wurde aus zwei Messungen durch Zu- bzw. Abschalten einer bekannten Kapazität eliminiert[2]).

Die Apparatur. Die Ladungsmessung nach der „Auflademethode" erforderte ein hohes Vakuum wegen der von den α-Teilchen erzeugten Ionisation und der im Vakuum besseren Isolation des Elektrometersystems. Die ganze Apparatur (s. Fig. 1) befand sich deshalb in einem Metallgefäß, dessen Vorderdeckel abnehmbar aufgeschraubt und mit Picein verkittet war. Das Metallgefäß war durch einen Tombakschlauch über eine Ausfriertasche mit einer zweistufigen Hg-Pumpe verbunden, die während der Dauer der Messungen stets in Betrieb war.

Bei (1) (Fig. 1) befand sich die Strahlenquelle, ein Poloniumniederschlag auf einem Platinblech, in einem Blendensystem (vergrößert in Fig. 4a). Der von den Blenden ausgeblendete Strahlenkegel der α-Teilchen traf den Auffänger (2), einen Messingzylinder, dessen Grundfläche etwas größer war, als der Grundfläche des ausgeblendeten Strahlenkegels entsprach. Es war zweckmäßig, eine *große* Zahl α-Teilchen (10^4/sec) zur Ladungsmessung zu verwenden und gleichzeitig ohne Veränderung des Präparats eine dem Auflösungsvermögen der Zählapparatur angepaßte *kleine* Teilchenzahl (0,5/sec) zu zählen. Dies wurde folgendermaßen erreicht: Der Auffänger (2) besaß in der Grundfläche eine kleine zentrale Bohrung, durch die ein Teil der α-Strahlen zum Spitzenzähler gelangte. Dieser hatte eine genau definierte Eintrittsöffnung, so daß der Öffnungswinkel des Strahlenkegels der gezählten Teilchen durch die Präparatfläche und die Eintrittsblende des Spitzenzählers gegeben war. Die vom Spitzenzähler gezählten und die im Auffänger zur Ladungsmessung verwendeten α-Teilchen mußten nun im Verhältnis der zugehörigen Raumwinkel aufeinander bezogen werden.

Der Auffänger war durch einen dünnen Quarzstab Q am Gehäuse befestigt. Am oberen Teil des Auffängers war ein 1 mm starker zylindrischer Messingstab befestigt, der zugleich die eine Elektrode des Einfadenelektrometers darstellte. Eine gegenüberliegende Schneide war mit dem Gehäuse elektrisch verbunden. Die Stellung des durch eine seitlich angebrachte

[1]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932. — [2]) E. Regener, Berl. Ber., l. c.

Vorrichtung (3) beleuchteten Elektrometerfadens wurde senkrecht zur Beleuchtungsrichtung durch eine Optik (4) auf einer photographischen Platte

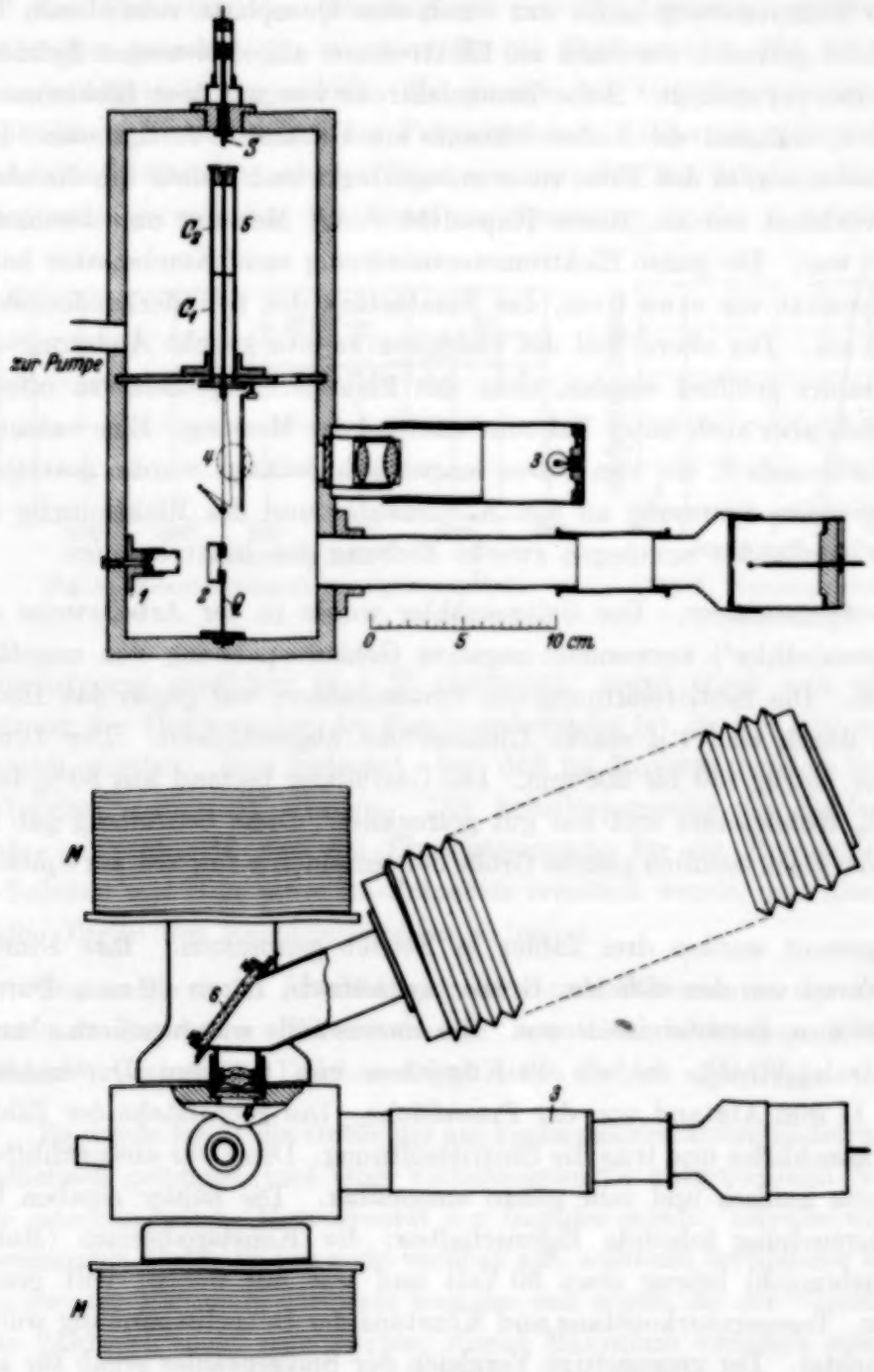


Fig. 1. Grund- und Aufriß der Elektrometeranordnung.

registriert. Der Strahlengang war aus geometrischen Gründen durch einen Spiegel (6) zur Seite abgebogen. Zur Ablenkung der von den α-Teilchen

ausgelösten Sekundärelektronen konnte durch den Magneten M ein Magnetfeld senkrecht zur α-Strahlenrichtung angelegt werden.

Das Elektrometergehäuse war durch eine Querplatte vom oberen Teil des Gefäßes getrennt, das einen am Elektrometer angeschlossenen Zylinderkondensator (5) enthielt. Seine Innenelektrode war mit dem Elektrometer verbunden, während die Außenelektrode am Gehäuse befestigt war. Der Kondensator war in der Mitte zusammengesteckt und konnte um die obere Hälfte verkürzt werden, deren Kapazität durch Messung und Rechnung ermittelt war. Die ganze Elektrometeranordnung samt Kondensator hatte eine Kapazität von etwa 6 cm, das Zusatzstück des Zylinderkondensators etwa 1,5 cm. Der obere Teil des Gehäuses konnte zwecks Änderung des Kondensators geöffnet werden, ohne das Elektrometergehäuse zu öffnen, befand sich aber auch unter Vakuum während der Messung. Eine vakuumdichte Ladesonde S, die von außen magnetisch betätigt wurde, gestattete eine bestimmte Spannung an den Kondensator und das Elektrometer im Vakuum von außen anzulegen zwecks Eichung des Elektrometers.

Der Spitzenzähler. Der Spitzenzähler wurde in der Arbeitsweise als Proportionalzähler[1]) verwendet: negative Gehäusespannung von ungefähr 1500 Volt. Die Eintrittsöffnung des Spitzenzählers war gegen das Hochvakuum durch eine 1 μ starke Glimmerfolie abgeschlossen. Der Druck im Zähler betrug 150 bis 200 mm. Die Gasfüllung bestand aus 50% Luft und 50% Kohlensäure und war gut getrocknet. Diese Gasfüllung gab im Konstanzbereich ziemlich gleiche Größe der einzelnen α-Impulse am Spitzenzähler.

Insgesamt wurden drei Zähler in Betrieb genommen. Ihre Dimensionen waren von der üblichen Größe: zylindrisch, Länge 60 mm, Durchmesser 50 mm, Bernsteinisolatoren. Die Innenwände waren poliert, ebenso die Zentralelektrode, die ein Pt-Kügelchen von 0,25 mm Durchmesser trug, in 11 mm Abstand von der Frontfläche. Die Frontfläche der Zähler war ebengeschliffen und trug die Eintrittsöffnung. Diese war ausgeschliffen, nach innen konisch und sehr genau ausmeßbar. Die Zähler ergaben bei der Untersuchung folgende Eigenschaften: der Konstanzbereich (Multiplikationsbereich) betrug etwa 30 Volt und war auf wenige Volt genau angebbar. Temperaturkonstanz und Konstanz der Betriebsspannung wurde stets beachtet. Der gegenseitige Vergleich der Spitzenzähler ergab für alle drei Zähler im Konstanzbereich dieselbe mittlere Teilchenzahl pro Zeiteinheit innerhalb der statistischen Schwankungen, falls auf gleiche Ein-

[1]) Handb. d. Phys. Bd. XXII/2, 1933.

trittsöffnung, gleichen Abstand vom Präparat und gleiche Stärke desselben umgerechnet wurde.

Zur Sicherung der Genauigkeit von $1^0/_{00}$ wurden weitere Untersuchungen gemacht: Es wurde z. B. die Zählkurve (s. Fig. 2) über den Konstanzbereich fortgesetzt. Es wurden bei Gegenwart eines β- bzw. γ-Strahlers die α-Teilchen des Präparats vom Zähler abgeschirmt, so daß er nur auf β-Teilchen oder γ-Quanten ansprach. Die dabei gezählten Teilchen wurden von den bei derselben Spannung in der Zeiteinheit ohne

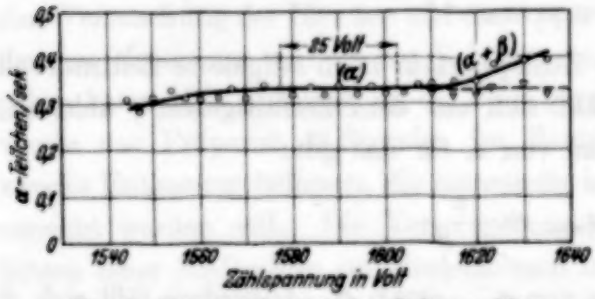


Fig. 2. Konstanzbereich des Spitzenzählers.

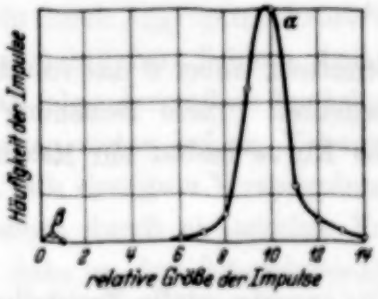


Fig. 3. Verteilungskurve der Impulsgrößen.

Abschirmung gezählten $(\alpha + \beta)$ abgezogen; dabei ergab sich eine Fortsetzung der Horizontalen des Konstanzbereichs (α), in dem nur α-Teilchen gezählt wurden. Dies bedeutet aber, daß im Konstanzbereich bereits alle α-Teilchen registriert wurden. Die Arbeitsspannung des Zählers wurde daher so ermittelt, daß die Einsatzspannung für die Registrierung von β-Teilchen mit Hilfe eines Ra-Präparats ermittelt wurde, und diese um die halbe Breite des Konstanzbereichs reduziert.

Die rechnerische Abschätzung der durch Streuung in der Zählerfolie und am Rand der Eintrittsblende aus dem wirksamen Bereich des Zählers[1]) gestreuten Teilchen ergab einen Fehler $< 0{,}1^0/_{00}$.

Es wurde ferner die Größe der am Spitzenzähler auftretenden α-Impulse ballistisch gemessen und eine Verteilungskurve aufgenommen (s. Fig. 3), die eine beachtliche Homogenität der Impulse ergab. Impulse unter einer bestimmten Größe traten nicht meßbar auf, während bei höherer Spannung ein zweites Maximum kleinerer Impulse sich ergab, die der Verstärker und das Zählwerk nicht registrierten; dieses Maximum verschob sich mit zunehmender Spannung nach dem α-Maximum und war eindeutig β-Impulsen zuzuschreiben, die im Multiplikationsbereich nicht registriert wurden.

[1]) H. Geiger u. W. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928.

Der Verstärker war ein fünfstufiger Widerstandsverstärker, mit Kopplungsgliedern[1]), deren Zeitkonstante $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ sec betrug. Das Zählwerk war aus einem Präzisionsuhrwerk gebaut, dessen Sekundengangrad gesteuert wurde. Die ohne Präparat im Multiplikationsbereich auftretenden sogenannten Spontanimpulse der Zählapparatur wurden durch Leermessungen zu $\sim 1{,}5$/Std. bestimmt.

Das *Auflösungsvermögen* der Zählanordnung wurde mit Hilfe der Beziehung zwischen der zu erwartenden sekundlichen Teilchenzahl n und der wirklich registrierten Zahl z

$$z = n e^{-n\vartheta}$$

ermittelt, wobei ϑ das von der Zählapparatur noch aufgelöste Zeitintervall bedeutet. Diese Beziehung läßt sich aus dem Zerfallsgesetz[2]) ableiten; die Kurve besitzt ein Maximum von z, für das gilt:

$$z_{\max} = \frac{1}{e \cdot \vartheta}.$$

Die experimentelle Feststellung von $z_{\max}$ ergab ϑ. Außerdem läßt sich ϑ errechnen aus zwei Messungen, von denen n_1 und n_2 bzw. n_1/n_2 und die zugehörigen z_1 und z_2 bekannt sind. n_1/n_2 ergibt sich bei konstanter Präparatintensität als das Verhältnis R_1/R_2 der durch Zähleröffnung und Präparat gebildeten Raumwinkel. Es wurde sowohl vor der endgültigen Messung als nachher ϑ bestimmt. Es ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend

$$\vartheta = 0{,}0195 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}.$$

Die Gültigkeit obiger Formel für die untersuchte Zählapparatur wurde auch experimentell nachgewiesen. Um eine Änderung von ϑ während der endgültigen Zählung zu vermeiden, war die Zählapparatur, besonders das Zählwerk, in eingehenden speziellen Untersuchungen und durch längere Betriebsproben zuverlässig justiert worden, wobei zugunsten der Konstanz auf ein höheres Auflösungsvermögen verzichtet wurde.

Das Poloniumpräparat. Das für die endgültige Messung benutzte Präparat war ein Poloniumniederschlag auf einem ebengeschliffenen Pt-Blech. Es hatte (am 10. August 1933) eine Stärke von 8,4 elst. Einh./mm² Oberfläche. Die gesamte aktive Fläche hatte 4 mm Durchmesser. Zur Messung war eine kreisförmige Fläche von etwa 2 mm Durchmesser ausgeblendet. Ausgangsmaterial war ein auf Ag-Blech niedergeschlagenes

---

[1]) Siehe z. B. C. E. Wynn-Williams u. F. A. B. Ward, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 391, 1931. — [2]) H. Bateman, Phil. Mag. **20**, 698, 1910; M. Curie, Journ. de phys. **1**, 12, 1920.

Po-Präparat von Firma Buchler in Braunschweig. Die Messung in der Ionisationskammer ergab eine Emission von β-Teilchen infolge Ra D-Gehalts von $\sim 1\,‰$ der Zahl der α-Teilchen. Durch zweifache Elektrolyse[1]) wurde das Po rein auf dünne Pt-Bleche niedergeschlagen. Es wurde dann nach dem Verfahren von E. Rona und W. Schmidt[2]) im H_2-Strom auf die endgültige Pt-Unterlage überdestilliert.

Eine wichtige Rolle spielt die Unterdrückung der Rückstoßatome[3]). Um sie zurückzuhalten, wurde das Präparat mit einer thermisch aufgedampften Nickelfolie überzogen. Gleichzeitig verhinderte diese Folie eine Verseuchung der Blenden und der Apparatur durch Aggregatrückstoß[4]), der bei Messungen mit Po im Vakuum zu beträchtlichen Fehlern Anlaß geben kann. Die Aufbringung der Folie geschah folgendermaßen: Zunächst wurde das Präparat 48 Stunden im Rezipienten unter hohem Vakuum zwecks Entgasung belassen, die notwendig ist, falls eine gute Verspiegelung erreicht werden soll. Die Verspiegelung geschah durch elektrisches Erhitzen eines Ni-Drahtes im Hochvakuum bis nahe an den Schmelzpunkt, wo er bereits erheblich verdampft. Die Dicke des Spiegels wurde an der Schwärzung einer mitverspiegelten Glasplatte kontrolliert. Sie ergab sich nach der Verspiegelung zu $6 \cdot 10^{-6}$ cm $\pm$ 20 %, durch Vergleich mit einer Schwärzungsskale[5]). Die Folie war der Rechnung entsprechend dicht genug, um die Rückstoßatome abzubremsen, wofür eine Dicke von $3 \cdot 10^{-6}$ cm erforderlich ist. Mikroskopische Betrachtung ergab, daß sie bei gutem Vakuum weitgehend lochfrei zu erhalten war.

Das Präparat wurde in der Ionisationskammer wiederum gemessen, nachdem es der Elektrolyse und der Umdampfung unterworfen und mit der Nickelfolie überzogen war. Die Messung ergab eine β-Emission $< 0{,}1\,‰$ der α-Strahlung für das endgültige Präparat.

Die Blenden. Das gesamte System der Blenden ist aus Fig. 4a und 5 ersichtlich. Das System, das den für die Ladungsmessung verwendeten Raumwinkel der Strahlung ausblendete und das Präparat trug, bestand aus unmagnetischem V 2 A-Stahl. Die Konstruktion geht aus Fig. 4a hervor. In den Führungszylinder Z war ein zweiter Zylinder eingepaßt und festgeschraubt, dessen ebengeschliffene Grundfläche sich gegen das in Z eingepaßte Präparatblech preßte und durch eine konische Bohrung die Prä-

[1]) Für wertvolle Ratschläge bei dieser Elektrolyse bin ich Herrn Dr. Rau im Inst. f. physikal. u. Elektrochemie Stuttgart zu Dank verpflichtet. — [2]) E. Rona u. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928. — [3]) Siehe später. — [4]) R. W. Lawson, Mitt. a. d. Ra-Inst. 1919/20, Nr. 118. — [5]) Angaben über die Durchlässigkeit von Nickelspiegeln verschiedener Dicke verdanke ich Herrn Dr. Kiessig im Röntgeninstitut Stuttgart.

paratfläche ausblendete. Die Vorderfläche des Zylinders besaß eine zweite Bohrung, die zusammen mit der Präparatfläche den Raumwinkel R_{I} der in den Auffänger gelangenden Strahlung definierte. Z konnte auf einen Dorn D mit Anschlag F aufgeschraubt werden. Es konnten so zu Leermessungen Präparat samt Blenden ohne Veränderung entfernt werden.

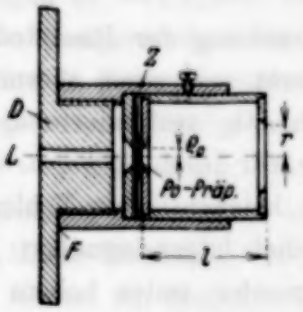


Fig. 4a.

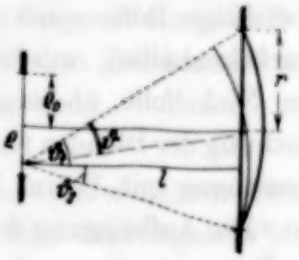


Fig. 4b.

L ist ein Diopterloch zwecks Justierung der Auffänger- und der Zählerblende. Die Ausmessung der Abstände der Blenden zeigt Fig. 5. Die Justierung des Spitzenzählers senkrecht zur Achse der drei Blenden geschah so, daß l_3' gleich l_3'' gemacht wurde. Der für die Ladungsmessung in Frage kommende Raumwinkel ist $R_{\mathrm{I}} - R_{\mathrm{II}}$; für die Zählung Raumwinkel R_{III}.

Die Raumwinkel seien angegeben durch die von ihnen aus der Einheitskugel ausgeschnittene Oberfläche unter Weglassung des Faktors $\pi \varrho_0^2 \cdot J$, wo J die Strahlung des Präparats in die Halbkugel pro mm² Präparatfläche bedeute, ϱ_0 den Halbmesser der Präparatfläche.

Raumwinkel R_{II} und R_{III} können unter Annahme eines punktförmigen Präparates gerechnet werden. Für R_{I} ergibt die Rechnung nach Fig. 4b:

$$R_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\pi \varrho_0^2} \int \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \varrho \, \mathrm{d}\varrho \, \mathrm{d}\varphi_1 \cdot \mathrm{d}\varphi_2,$$

wobei

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$$

$$R_{\mathrm{I}} = 2\pi \left(1 - \frac{1}{\varrho_0^2} \int_0^{\varrho_0} \left[\sqrt{\left(1 + \frac{l}{\sqrt{(r-\varrho)^2 + l^2}}\right)\left(1 + \frac{l}{\sqrt{(r+\varrho)^2 + l^2}}\right)} - \sqrt{\left(1 - \frac{l}{\sqrt{(r-\varrho)^2 + l^2}}\right)\left(1 - \frac{l}{\sqrt{(r+\varrho)^2 + l^2}}\right)} \right] \varrho \, \mathrm{d}\varrho \right).$$

Für die endgültige Rechnung wird lediglich das Verhältnis

$$\Re = \frac{R_{\mathrm{III}}}{R_{\mathrm{I}} - R_{\mathrm{II}}}$$

gebraucht, das sich als $\Re = 7{,}4549 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-8}$ ergab. Die Rechnung geht von der Annahme eines homogenen Präparats aus, dessen Strahlung pro Raumwinkelelement über die ganze Halbkugel konstant ist. Nach Messungen von E. Regener (a. a. O.) gilt diese Annahme für Winkel bis zu 80^0 gegen die Flächennormale. Das Präparat stellt eine nicht einmal kontinuierliche einatomige Schicht dar, für die diese Winkelkonstanz der Strahlung exakt gilt. Eine nicht ganz gleichmäßige Flächenbelegung des Präparats ergibt keinen wesentlichen Fehler. Denkt man sich das Präparat

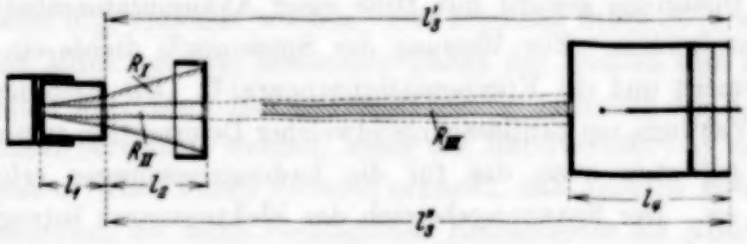


Fig. 5. Abstände und Verhältnisse der Blenden. (Schematisch.)

auf einen Punkt vereinigt, so ergibt die Rechnung einen Unterschied des Raumwinkels R_I von $3^0/_{00}$ gegenüber dem mit flächenhaftem Präparat gerechneten R_I. Dieser Unterschied stellt die obere Grenze des Fehlers dar, der bei nur *ungleichmäßiger* Flächenbelegung zweifellos geringer ist und zu $0{,}2^0/_{00}$ abgeschätzt wurde.

Der Fehler von R_I, der durch Streuung der α-Teilchen um große Winkel ($> \pi/2$) an der Wandung des Blendenzylinders (Fig. 4a) entsteht, ist nach der Rechnung im ungünstigsten Fall noch kleiner als $0{,}1^0/_{00}$.

Das Elektrometersystem. Das Einfadenelektrometer (s. Fig. 1), das für die Ladungsmessung verwendet wurde, bestand aus einem 2 μ-Wollastonfaden, der an einem nahezu horizontal gehaltenen halbkreisförmig gebogenen 5 μ-Quarzbügel mit einem winzigen Schellackkügelchen befestigt war. Am oberen Ende war der Pt-Faden mit seinem unabgeätzten Ende in eine Halterung eingespannt. Außerdem war er auch am oberen Ende mit Schellack an der Schneide festgekittet, um eine von der Übergangsstelle zum unabgeätzten Ende herrührende elastische Hysterese des Silbermantels zu vermeiden, da ein großer Teil der Direktionskraft von der Biegungselastizität des Pt-Fadens geliefert wurde. Die gegenüberliegende Schneide diente dazu, die Fadenbewegung in einer Ebene zu halten. Der Elektrometerfaden wurde durch einen Zeiss-Planar mit 15facher Vergrößerung abgebildet. Durch seitliche Beleuchtung in geeigneter Stärke, so daß die seitlichen Beugungsfransen in großer Nähe des Fadens bereits unter der Reizschwelle der photographischen Platte lagen, wurde ein scharfes Faden-

bild erzielt. Die mit der Apparatur starr verbundene Halterung der Photoplatte, die dieselbe in festem, reproduzierbarem Abstand hielt, ermöglichte eine hohe Ablesegenauigkeit. Bei dem hohen Vakuum war der Elektrometerfaden infolge der fehlenden Luftdämpfung sehr erschütterungsempfindlich. Die ganze Apparatur wurde deshalb auf einen Betontisch aufgestellt und mit dem Pumpenaggregat durch einen langen Tombakschlauch verbunden. Infolge der hohen Erschütterungsempfindlichkeit war es auch unmöglich, mit „Kompensation" zu messen. Das Elektrometer wurde auf Spannung geeicht mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie und eines Potentiometers. Zur Messung der Spannung[1]) diente ein Normal-Weston-Element und ein Kompensationsapparat[2]). Die Eichung geschah stets unter Vakuum, um Einflüsse irgendwelcher Deformation auszuschalten. Außerdem lag stets auch das für die Ladungsmessungen erforderliche Magnetfeld an. Der Spannungsbereich des Elektrometers betrug 40 Volt. Die Spannung konnte mit dem Kompensationsapparat auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Volt angegeben werden, bei Berücksichtigung der Temperaturkorrektion der Normalspannung. Es wurde eine größere Anzahl Ladungsmessungen vorgenommen, zwischen je zwei Ladungsmessungen eine Eichung des Elektrometers. Die Übereinstimmung der Eichungen lag innerhalb der Ablesegenauigkeit, ebenso war die Konstanz des Nullpunkts zuverlässig, wie die Nachprüfung ergab. Die Eichkurve war zwischen 25 und 35 Volt nahezu linear. In diesem Spannungsbereich wurde das Elektrometer verwendet. Die Spannungswerte der Messungen wurden graphisch der Eichkurve entnommen. Die Ablesegenauigkeit eines Spannungswertes auf der Eichkurve betrug $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ Volt mit Interpolation.

Die Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers betrug ungefähr 1,5 mm/Volt auf der photographischen Platte, was bei 6 cm Kapazität des gesamten Systems einer Ladungsempfindlichkeit von $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Coulomb/mm entspricht. Die Eich- sowie die Meßplatten wurden mit einem Abbe-Präzisionskomparator von Zeiss ausgemessen, entlang einer horizontalen Schneide der Kassette, die mit auf die Platte kopiert wurde. Die Ablesegenauigkeit einer Registrierung betrug bei fünf Ablesungen im Mittel $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ mm. Trotz Anwendung extremer Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich Belichtung, Homogenität des Plattenmaterials, Entwicklung, Trocknung der Platten usw. treten erfahrungsgemäß noch Schichtdeformationen bis zu 3 μ ein. Die resultierende Genauigkeit einer Registrierung betrug demnach $\pm 3{,}5\ \mu \sim 2 \cdot 10^{-3}$ Volt. Bestätigt wurde dies durch

[1]) In internat. Volt. — [2]) Hartmann & Braun, Frankfurt.

zwei hintereinander aufgenommene Eichplatten mit genau gleich eingestellten Spannungswerten, die innerhalb der obigen Grenzen bei der Ausmessung übereinstimmten. Eine Hysterese war nicht festzustellen, wenn die Eichungen mit steigenden oder fallenden Spannungswerten vorgenommen wurden.

Der Kondensator war aus Stahl geschliffen. Beide Elektroden zeigten maximale Schwankungen des Durchmessers von 10 μ. Die Innenelektrode war oben und unten durch einen Bernsteinisolator geführt (Fig. 1). In der Mitte war der Kondensator zusammengesteckt und konnte um die obere Hälfte (C_2) verkürzt werden. Das restliche Stück (C_1) war so lang, daß in der Mitte auf eine bestimmte Länge der Einfluß der Ränder vernachlässigbar war. Die Zusatzkapazität bei Verlängerung des Kondensators konnte exakt berechnet werden, wenn die Randverhältnisse dieselben geblieben waren. Dies wurde dadurch erreicht, daß derselbe Isolator sowohl beim verkürzten, als beim verlängerten Kondensator als Abschluß diente und außerdem der Stift S der Ladesonde, der der Innenelektrode gegenüberstand, bei der Verkürzung des Kondensators entsprechend verlängert wurde. Die Rechnung ergab für die Kapazität C_2 nach der Formel des randlosen Zylinderkondensators

$$C_2 = \frac{l}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}} = 1{,}5445 \pm 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}.$$

Der angegebene Fehler entsteht aus der Unsicherheit der Dimensionen. Der Einfluß der Temperaturausdehnung war zu vernachlässigen. Neben der Rechnung wurde eine experimentelle Bestimmung von C_2 ausgeführt. Es wurde die Differenz der Influenzierungskoeffizienten des verlängerten und des verkürzten Kondensators gemessen, die gerade die statische Kapazität des Zusatzstückes ergibt. Als Vergleichskondensator diente ein von Prof. Clay stammender Zylinderkondensator, dessen Influenzierungskoeffizient zu $15{,}257 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ cm in Normalluft von Herrn Clay[1]) ermittelt war. Die Apparatur war die von P. Kraus[2]) für genaue Kapazitätsmessung von Ionisationskammern verwendete. (Für die Messung der Kapazität sei ihm hiermit gedankt.) Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 0{,}1\,‰$. Es ergab sich eine Reproduzierbarkeit der Kapazität bei Ab- oder Zuschalten des Zusatzstückes von mindestens $0{,}5\,‰$. Die Kapazität C_2 ergab sich aus der Messung zu

$$C_2 = 1{,}5437 \text{ cm}.$$

---

[1]) J. Clay, ZS. f. Phys. **78**, 250, 1932. — [2]) P. Kraus, ebenda **88**, 99, 1934.

wobei der gemessene Wert mit $\varepsilon_{Luft} = 1{,}0006$ auf Vakuum umgerechnet wurde. Der errechnete und der gemessene Wert stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Als Mittelwert wurde verwendet

$$C_2 = 1{,}5441 \pm 9 \cdot 10^{-4}\,\text{cm} = 1{,}7172 \cdot 10^{-12} \pm 1 \cdot 10^{-15}\,\text{abs. Farad.}^{1}).$$

Die Elektrometerkapazität. Die Elimination der Elektrometerkapazität aus zwei Messungen mit verlängertem und verkürztem Kondensator setzt eine konstante Kapazität desselben voraus. Messung und Rechnung ergaben, daß sich die Kapazität des Elektrometers zwischen 0 und 35 Volt um $\sim 0{,}1$ cm änderte, bei einer Gesamtkapazität von 1,1 cm. Bei den Ladungsmessungen wurde stets die Spannungsänderung zwischen 25 und 35 Volt gemessen, wobei sich die Kapazität um $\sim 0{,}05$ cm änderte. Für den ganzen Bereich läßt sich eine mittlere Kapazität angeben, die konstant ist, wenn die Anfangs- und Endspannung konstant sind, was bei den Messungen auf $\pm$ 0,2 Volt eingehalten werden konnte. Die gesamte Schwankung der mittleren Elektrometerkapazität betrug weniger als $0{,}2\,^0/_{00}$.

Korrektionen der Ladungsmessung. 1. Isolationsstrom. Im Hochvakuum kann nach Messungen von W. Gnann[2]) und E. Leiste[3]) ein Widerstand der Bernsteinisolatoren (des Kondensators) von $3 \cdot 10^{20}$ Ohm/cm^3 angenommen werden. Der Einfluß des Quarzisolators ist seiner Dimensionen wegen zu vernachlässigen. Bei einer mittleren Spannung des Elektrometers von 30 Volt beträgt der Isolationsstrom demnach $1 \cdot 10^{-19}$ Amp., gleich der Ladung von 0,3 α-Teilchen/sec gegenüber 10^4 α-Teilchen, die sekundlich vom Präparat in den Auffänger emittiert wurden. Die experimentelle Kontrolle ergab innerhalb zweier Tage keine meßbare Spannungsänderung des Elektrometers; die Rechnung ergibt $2 \cdot 10^{-3}$ Volt Änderung pro Tag. Die einzelnen Ladungsmessungen dauerten im Mittel 8 Stunden.

2. Ionisationsstrom. Die durch Ultra- und Wandstrahlung erzeugte Ionisierung kann bei dem hohen Vakuum von 10^{-6} mm Hg vernachlässigt werden. Die Abschätzung der durch die α-Teilchen bei obigem Vakuum zwischen Präparat und Auffänger erzeugten Ionisation ergibt im ungünstigsten Falle einen Ionisationsstrom von

$$0{,}3\,^0/_{00} \text{ bei } 10^{-6} \text{ mm Hg},$$
$$3\,^0/_{00} \text{ „ } 10^{-5} \text{ „ „ „}$$

wenn angenommen wird, daß bei einer Elektrometerspannung von 30 Volt noch zwei Sekundärelektronen durch Stoß erzeugt werden. Obige Ab-

---

[1]) Umrechnungsfaktoren in Critical Tables, 1926. — [2]) W. Gnann, ZS. f. Phys. **66**, 436, 1930. — [3]) E. Leiste, ebenda **62**, 646, 1930.

schätzung steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen von G. Ortner[1]). Zur exakten Kompensation der genannten Ladungsverluste wurde folgendes Meßverfahren ausgebildet:

I. Meßreihe mit verkürztem Kondensator C_1:
   a) Aufladung des Elektrometers von + 25 auf + 35 Volt,
   b) Entladung des Elektrometers von — 35 auf — 25 Volt.

II. Meßreihe mit verlängertem Kondensator $(C_1 + C_2)$:
   a) Aufladung . . .,
   b) Entladung . . .

Der Unterschied der sekundlichen Spannungsänderung bei Aufladung gegenüber Entladung betrug im Mittel $0{,}5\,‰$, während Braddick und Cave[2]) bei Spannungen von $\pm$ 40 Volt keinen meßbaren Unterschied fanden.

3. Polarisation der Isolatoren. Die in spannungsbeanspruchten Isolatoren auftretenden Raumladungen sind nach H. Neumann[3]) und W. Gnann[4]) in roher Näherung abhängig von der Feldstärke. Bei einer Änderung der Spannung des Elektrometers, d. h. der Feldstärke im Isolator, fließen diese Polarisationsladungen auf das Elektrometer ab. Sie wirken der Spannungsänderung entgegen, also als zusätzliche (fiktive) Kapazität. Der Einfluß der Polarisationsladungen hebt sich bei dem angewandten Verfahren der Elimination der Elektrometerkapazität in derselben Näherung heraus, als Proportionalität von Polarisation und Feldstärke besteht. Der restliche Fehler der Polarisationsladungen ist um so mehr zu vernachlässigen, als ihr gesamter Einfluß nach Abschätzung mit Hilfe der Neumannschen Messungen einen Fehler der Ladungsmessung $< 0{,}3\,‰$ ergibt. Meßfehler durch Oberflächenladungen der Isolatoren wurden vermieden, indem diese gegebenenfalls der Ionisation eines α-Präparats ausgesetzt wurden, ohne daß die α-Strahlung die Isolatoren direkt traf. Die Leermessungen zum Zweck der Isolationsuntersuchung ergaben, daß kein meßbarer Einfluß solcher Oberflächenladungen vorlag.

4. Rückstoßatome. Die auf das Präparat aufgedampfte Ni-Folie bremste die Rückstoßatome ab[5]), die zum Teil ebenfalls Ladung tragen

---

[1]) G. Ortner, Mitt. a. d. Ra-Inst. 1929, Nr. 229. — [2]) H. J. Braddick u. H. M. Cave, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 367, 1928. — [3]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927. — [4]) W. Gnann, erscheint demnächst. — [5]) Eine Messung im Dezember 1932 mit einem anderen Po-Präparat, das elektrochemisch abgeschieden war und nicht im H_2-Strom umgedampft und ohne Schutzfolie benutzt wurde, ergab einen Wert der Elementarladung $e = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ CGS mit 1 % Genauigkeit (infolge der geringen gezählten

und eine Reichweite von 0,15 mm in Normalluft besitzen[1]). Durch Leermessungen ohne Präparat wurde gezeigt, daß keine Verseuchung der Blenden durch Aggregatrückstoß[2]) eingetreten war. Außerdem ergab dies die aus den eigenen Messungen bestimmte Zerfallskonstante des Poloniums. Des ferneren eine Leerzählung am Schluß der Messungen, bei der das Präparat aus den Blenden herausgenommen war; sie ergab dieselbe Zahl Spontanimpulse wie die während und vor den Messungen gemachten Leermessungen, bei denen auch die Blenden entfernt oder durch eine Folie abgeschirmt waren.

5. δ-Strahlen. Zur Ablenkung der von den α-Strahlen am Blendenrand und am Auffänger ausgelösten Sekundärelektronen diente ein senkrecht zur α-Strahlrichtung verlaufendes Magnetfeld. Die Polschuhe hatten eine Fläche von 7 × 9 cm², in 7 cm gegenseitigem Abstand. Sie waren zwecks Temperaturkonstanz ausgebohrt und mit Wasser gekühlt. Die Geschwindigkeiten der von α-Teilchen ausgelösten δ-Elektronen folgen nach Messungen von Becker[3]) einer Maxwell-Verteilung.

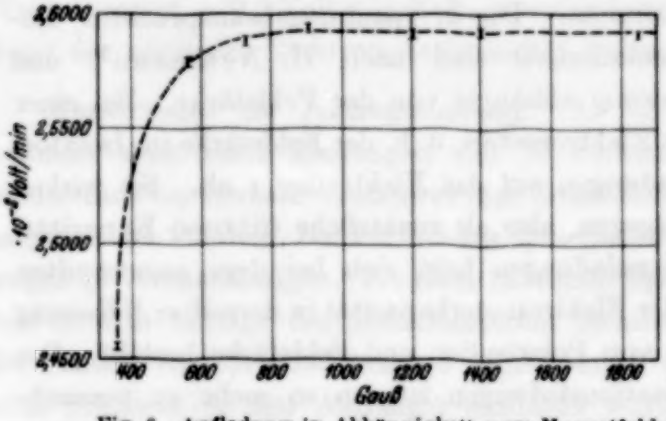


Fig. 6. Aufladung in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Die zur quantitativen Ablenkung erforderliche Magnetfeldstärke wurde experimentell bestimmt, indem Ladungsmessungen bei verschiedenen Feldstärken vorgenommen wurden. Es ergab sich von einer Feldstärke von 800 Gauß an konstante Aufladung (minütliche Spannungsänderung des Elektrometers). Weitere Steigerung der Magnetfeldstärke ergab den nicht mehr meßbaren Beitrag der zusätzlich abgelenkten schnelleren δ-Elektronen. Fig. 6 zeigt die Aufladung in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die Länge der vertikalen Striche gibt die Fehlergrenze der Einzelwerte an. Bei der

---

Teilchenzahl). Dieses Ergebnis entkräftet zum Teil die Einwendungen Perrins gegen die alte Regenersche Messung. Möglicherweise wirkte der bei solchen elektrochemischen Präparaten auftretende Oberflächenbelag als Schutzfolie oder sind die Rückstoßatome entsprechend den Beobachtungen Wertensteins (a. a. O.) größtenteils ungeladen.

[1]) A. Wood, Phil. Mag. **26**, 586, 1913; Russ-Makower, Proc. Roy. Soc. London (A) **82**, 205, 1909; L. Wertenstein, Thèses Paris 1913. — [2]) R. W. Lawson, a. a. O. — [3]) A. Becker, Ann. d. Phys. **75**, 217, 1924.

endgültigen Messung wurde mit einer Feldstärke von 1200 Gauß gearbeitet. Bei dieser Feldstärke wurden auch Elektronen zurückgebogen, die an der Frontfläche des Spitzenzählers ausgelöst wurden und eine Potentialdifferenz von 1500 Volt (Spitzenzähler gegen Apparatgehäuse) durchlaufen hatten. Auch Sekundärelektronen einer harten γ-Strahlung des Po werden aus energetischen Gründen im selben Maße erfaßt wie die δ-Strahlen.

Die Rechnung zeigt, daß die geringe Ablenkung der α-Teilchen durch das Magnetfeld ohne Einfluß auf die Zählung ist, da die Grundfläche des zum Spitzenzähler gelangenden Strahlenkegels (R_{III} in Fig. 5) den doppelten Durchmesser der Zählerblende besitzt, während die Ablenkung nur einen Bruchteil des Blendendurchmessers beträgt.

6. Die Umladungen der α-Teilchen. Die durchschnittliche Ladung ε eines α-Teilchens beträgt infolge der Umladungen der α-Teilchen nicht genau zwei Elementarladungen. Aus Ablenkungsmessungen im Magnetfeld durch Rutherford u. a.[1]) läßt sich das Verhältnis der umgeladenen (einfach- oder ungeladenen) zu den normalen α-Teilchen entnehmen und ε errechnen. Diese Messungen ergeben zusammengefaßt, daß das Verhältnis (Momentangleichgewicht) der umgeladenen zu den zweifach geladenen α-Teilchen im wesentlichen eine Funktion ihrer Geschwindigkeit ist. Nicht wesentlich abhängig, nach Henderson, vom Material der durchlaufenen Schicht. Außerdem emittiert nach Rutherford auch eine nackte α-Strahlenquelle umgeladene α-Teilchen infolge von Umladungen im emittierenden Atom.

Für den vorliegenden Fall ergibt dies folgenden Sachverhalt: Als Geschwindigkeit der α-Teilchen ist die Anfangsgeschwindigkeit der Po-α-Teilchen einzusetzen; auch in der Ni-Folie treten Umladungen auf, doch ist der Geschwindigkeitsverlust in der Folie zu vernachlässigen. Außerdem ist bei dieser Geschwindigkeit der Anteil der ungeladenen α-Teilchen vernachlässigbar.

Aus den Meßresultaten obiger Autoren ergibt sich der Umladungsquotient bzw. die mittlere Ladung ε des α-Teilchens

$$\varepsilon = 1{,}997\, e \text{ (Rutherford)},$$
$$= 1{,}996\, e \text{ (Kapitza)},$$
$$= 1{,}992\, e \text{ (Henderson)}$$

und als Mittelwert

$$= 1{,}995\, e \pm 1{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **47**, 277, 1924; G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 496, 1923; **109**, 157, 1925; P. L. Kapitza, ebenda **105**, 691, 1924; **106**, 602, 1924; P. M. S. Blackett, ebenda **135**, 157, 1932.

Der angegebene Fehler ist der aus der Streuung errechnete mittlere Fehler.

Auf die Zählung sind die Umladungen der α-Teilchen ohne Einfluß. Es werden beim Durchgang durch die Glimmerfolie der Eintrittsblende sowohl einfach geladene wie ungeladene Teilchen entstehen, die jedoch auf dem Wege zur Zählerspitze im Gas des Zählers im Mittel etwa 20 Umladungen erfahren, so daß durchschnittlich jedes α-Teilchen dasselbe Schicksal erfährt und dieselbe Primärionisation liefert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein ungeladenes Teilchen die ganze Strecke durchläuft, ist verschwindend gering.

II. Meßergebnisse.

Zählung. Die Zählung der α-Teilchen dauerte vom 21. August bis 27. September 1933. Sie wurde nur kurzzeitig unterbrochen zur Kontrolle der Betriebsdaten und Ablesung des Zählwerks, die täglich zweimal vorgenommen wurde. Die in jedem Zeitintervall gezählte α-Teilchenzahl Z wurde auf minütliche Teilchenzahl umgerechnet. Die Abklingung des Präparates wurde mit Hilfe der aus den Ladungsmessungen eigens bestimmten Zerfallskonstanten berücksichtigt und alle Zählungen auf einen Normalzeitpunkt T_0: 10. September, 0 Uhr, umgerechnet. Tabelle 1 gibt das Meßprotokoll teilweise wieder.

Tabelle 1.

Datum	t	Z	z_0	$\varkappa(z_0-\vartheta)$	n_0	N_0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
22. 9.	18.30 Uhr	17 978	30,727	31,034	33,158	19 392
23. 9.	4.15					
	6.00	33 787	31,091	31,406	33,556	36 576
24. 9.	0.10					
	0.15	42 885	30,493	30,796	33,072	46 632
	23.45					
	23.55	16 940	30,012	30,306	33,712	18 482
25. 9.	9.20					
	9.30	25 843	30,440	30,744	33,185	28 274
	23.42					
	23.55	22 842	30,375	30,679	33,284	25 062
26. 9.	12.28					
	14.25	33 632	29,894	30,189	32,919	37 034
27. 9.	9.10					
	10.15	24 382	30,210	30,512	33,271	26 950
	23.45					
	23.50	36 290	29,809	30,104	32,994	40 252
28. 9.	20.10					
		$\Sigma Z = 1\,161\,447$				$\Sigma N_0 = 1\,163\,708$

Es bedeuten: Z die in der Zeit t gezählte Teilchenzahl, z_0 die minütliche Teilchenzahl im Zeitpunkt t_0 (0 Uhr des betreffenden Tages), $\varkappa$ den Faktor des Auflösungsvermögens, s die minütliche Zahl der Spontanimpulse, n_0 die Zahl der Teilchen pro Zeiteinheit im Zeitpunkt T_0, N_0 die im Zeitpunkt T_0 über das Zeitintervall t gezählte Zahl. Als Mittel ergab sich

$$\bar{n} = \frac{\Sigma N_0}{\Sigma t} = 33{,}132 \pm 3 \cdot 10^{-2} \text{ Teilchen min.} = 0{,}5522 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ Teilchen/sec.}$$

Die Fehler der Zählung:

1. Statistische Schwankungen. Der relative Fehler des Mittels $\bar{n}$ ist

$$F(\bar{n})_Z = \frac{1}{\sqrt{\Sigma Z}} = 0{,}95\,{}^0/_{00}$$

und aus der Streuung der Einzelwerte

$$F(\bar{n}) = \frac{1}{\bar{n}} \sqrt{\frac{\Sigma (\bar{n} - n_0)^2}{k(k-1)}} = 0{,}92\,{}^0/_{00}$$

k = Anzahl der n_0; im Falle rein statistischer Schwankungen müssen beide Fehler gleich sein. Dies ist der Fall, was die Gewähr bietet, daß keine systematischen Fehler vorlagen. Es ist

$$F(\bar{n})_Z = 0{,}95\,{}^0/_{00}.$$

2. Die Umrechnung auf den Zeitpunkt T_0 vermittelst der Zerfallskonstanten. Diese ergab sich aus den Ladungsmessungen

$$\lambda = (5{,}081 \pm 0{,}013) \cdot 10^{-3} \text{ (pro Tag)}.$$

Der relative Fehler wird

$$F(n_0)_\lambda = T \delta\lambda,$$

wo T die Anzahl der Tage zwischen T_0 und t_0 bedeutet. $T_0 - t_0$ ist im Mittel = 10, also

$$F_\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-4}.$$

Dieser Fehler geht systematisch in alle n_0 ein, ist somit auch der Fehler des Mittels $\bar{n}$.

3. Der Fehlereinfluß des Auflösungsvermögens. Es war

$$z = n \cdot e^{-n\vartheta} \text{ oder } n = \varkappa z,$$

also der Fehler

$$F(\bar{n})_\varkappa = F(\varkappa).$$

Infolge der Ungenauigkeit von ϑ ergibt sich der relative Fehler von $\varkappa$:

$$F(\varkappa) = 1 \cdot 10^{-4} = F(\bar{n})_\varkappa.$$

4. Der Zeitfehler der Ablesungen wird durch Mittelbildung reduziert und ist vernachlässigbar.

5. Spontanimpulse. Leermessungen über insgesamt 60 Stunden ergaben die minütliche Anzahl der Spontanimpulse zu $s = 2{,}6 \cdot 10^{-2} \pm 10\,\%$. Ihr Fehler wird durch Mittelbildung nicht reduziert und ist also

$$F(\bar{n})_s = 0{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Der gesamte relative Fehler von $\bar{n}$ ergab sich:

$$F(\bar{n}) = \sqrt{F_Z^2 + F_1^2 + F_2^2 + F_s^2} = 1{,}1 \cdot 10^{-3} = 1{,}1\,‰.$$

Ladungsmessung. In Tabelle 2 sind einige der für die endgültige e-Bestimmung verwendeten Meßplatten zusammengestellt. Es wurde jeweils die Spannungsänderung des Elektrometers zwischen 25 und 35 Volt gemessen. Bei Meßreihe I ergab dies eine Meßdauer von etwa 7 Stunden; es wurden stündlich die Spannungswerte registriert. Bei Meßreihe II etwa 10 Stunden, mit je zweistündigen Registrierungen. In Tabelle 2 bedeutet MP eine Meßplatte, EP die jeweils anschließende Eichplatte, E bzw. A bedeuten Entladung oder Aufladung.

Tabelle 2.

T	Volt/min v_0	Volt/min V_I	T	Volt/min v_0	Volt/min V_{II}
	Meßreihe I:			Meßreihe II:	
9. 9. MPA 8	$2{,}5272 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5144 \cdot 10^{-2}$	12. 9. MPA 12	$1{,}9049 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9244 \cdot 10^{-2}$
	2,5213	2,5085		1,9021	1,9216
	2,5230	2,5102		1,9038	1,9233
	2,5250	2,5122		1,9065	1,9261
	2,5248	2,5120		1,9055	1,9250
	2,5293	2,5164	EP 13		
	2,5279	2,5151	13. 9. MPE 14	1,8941	1,9232
EP 9				1,8975	1,9266
10. 9. MPE 10	2,5151	2,5151		1,8957	1,9249
	2,5138	2,5138		1,8941	1,9233
	2,5131	2,5131		1,8946	1,9238
	2,5126	2,5126	usw.		
	2,5142	2,5142			
	2,5123	2,5123			
	2,5137	2,5137			
usw.					

Aus den Spannungswerten der Meßplatten wurde eine minütliche Spannungsänderung errechnet (im folgenden als Aufladegeschwindigkeit bezeichnet). Zur Berücksichtigung des Präparatabfalls wurden diese Werte auf einen Zeitpunkt t_0 (0 Uhr des betreffenden Tages) umgerechnet (v_0 in Tabelle 2) mit Hilfe einer angenommenen Halbwertszeit von 137 Tagen

für Po. Diese Werte v_0 wurden dann zur genaueren Bestimmung der Halbwertszeit des Po verwendet und damit die einzelnen v_0 auf den Zeitpunkt T_0 umgerechnet (V in Tabelle 2).

Als Mittelwerte der *sekundlichen* Spannungsänderung ergaben sich

$$\overline{V}_{\mathrm{I}} = 4{,}1895 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-8} \text{ internat. Volt/sec,}$$
$$\overline{V}_{\mathrm{II}} = 3{,}2070 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-8} \quad \text{„} \quad \text{„}$$

und durch Elimination der Kapazität C_1 aus den Meßreihen I und II:

$$J = C_2 \frac{\overline{V}_{\mathrm{I}} \cdot \overline{V}_{\mathrm{II}}}{\overline{V}_{\mathrm{I}} - \overline{V}_{\mathrm{II}}} = 2{,}3496 \cdot 10^{-15} \text{ int. Coulomb/sec.}$$

als die von den α-Teilchen sekundlich in den Auffänger transportierte Ladung.

Zerfallskonstante des Po. Aus den Werten v_0 der einzelnen Meßplatten wurden Mittelwerte $\bar{v}_0$ gebildet, aus denen sich die Zerfallskonstante des Po ergab. Aus je zwei Werten $\bar{v}_0$ wurde

$$\lambda = \frac{\ln \bar{v}_0^{(1)} - \ln \bar{v}_0^{(2)}}{T_2 - T_1}$$

berechnet. Den einzelnen Werten λ wurde ein Gewicht proportional $(T_2 - T_1)$ gegeben. Tabelle 3 zeigt die sich ergebenden Werte von λ. Als Mittelwert ergab sich $\lambda = (5{,}081 \pm 0{,}013) \cdot 10^{-3}$ (pro Tag).

Tabelle 3.

Platte	$T_2 - T_1$	λ	Platte	$T_2 - T_1$	λ
1/21	16	0,005 100	12/22	11	0,005 078
6/21	13	0,005 093	15/22	8	0,005 030
8/21	11	0,005 066	14/20	5	0,005 011
1/8	5	0,005 155			

$$\lambda_m = 0{,}005\,081.$$

Der Fehler von λ ergibt sich mit Hilfe der Gewichte zu

$$\delta\lambda = \frac{1\sqrt{[p\,\Delta\,\Delta]}}{\sqrt{[p]\,(n-1)}} = 0{,}013 \cdot 10^{-3}.$$

Die Halbwertszeit des Po wird entsprechend 136,2 $\pm$ 0,3 Tage. In Fig. 7 sind die Aufladegeschwindigkeiten $\bar{v}_0$ der einzelnen Meßplatten in logarithmischem Maßstab aufgetragen und zeigen die normale Abklingung des Präparats.

Die Fehler der Ladungsmessung. 1. Fehler der Spannungsmessung: Entsprechend dem früher Gesagten beträgt die Ablesegenauigkeit einer

einzelnen Registrierung $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Volt. Dies entspricht einem relativen Fehler von $1{,}2\,^0/_{00}$, entsprechend einer mittleren Spannungsänderung von 1,7 Volt zwischen zwei Registrierungen. Dem Mittelwert ($\overline{V}_{\mathrm{I}}$ bzw. $\overline{V}_{\mathrm{II}}$) der Aufladegeschwindigkeiten V liegen je etwa 30 Werte zugrunde, so daß der mittlere relative Fehler

$$F(\overline{V}) = \frac{1{,}2}{\sqrt{30}} = 0{,}2\,^0/_{00}$$

beträgt.

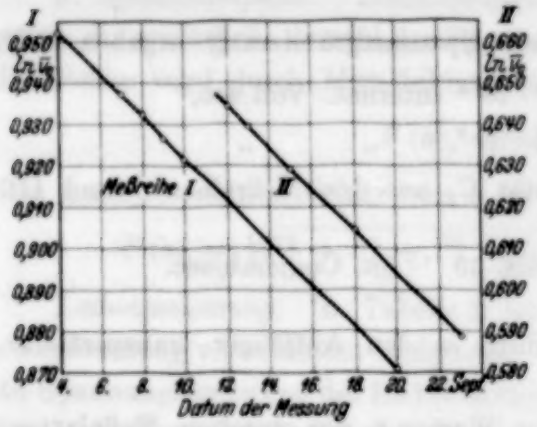


Fig. 7. Intensitätsabfall des Po-Präparates.

2. Der Zeitfehler einer Registrierung kann vernachlässigt werden, da der Zeitpunkt auf $\pm 0{,}5$ sec angegeben werden konnte gegenüber 3600 bzw. 7200 sec zwischen zwei Registrierungen. Außerdem reduziert er sich bei der Mittelbildung.

3. Der Fehler der Umrechnung auf T_0 kann ebenso vernachlässigt werden. Er ergibt sich analog dem für die Zählung berechneten zu

$$F_\lambda = T\delta\lambda = 0{,}6 \cdot 10^{-4},$$

wobei $T = 5$ ist. Als Gesamtfehler der Aufladegeschwindigkeit ergibt sich

$$F(\overline{V}) = 0{,}2\,^0/_{00}.$$

Ebenso ergibt er sich aus der Streuung der Einzelwerte V_{I} und V_{II} als mittlerer relativer Fehler.

4. Der Fehler der Kapazität beträgt:

$$F(C) = 0{,}6\,^0/_{00}.$$

Somit wird der gesamte relative Fehler von J:

$$F(J) = \sqrt{F(\overline{V}_{\mathrm{I}})^2 + F(\overline{V}_{\mathrm{II}})^2 + F(\overline{V}_{\mathrm{II}} - \overline{V}_{\mathrm{I}})^2 + F(C)^2} = 0{,}8\,^0/_{00}.$$

Die Größe der Elementarladung.

Die Größe von e ergibt sich jetzt folgendermaßen:

$$\bar{n} \cdot e \cdot \varepsilon = J \cdot \Re,$$

$$e = \frac{J \cdot \Re}{\bar{n} \cdot \varepsilon},$$

wo J die durch die α-Teilchen sekundlich transportierte Ladung, $\Re$ der Umrechnungsfaktor der Raumwinkel, $\bar{n}$ die sekundlich in den Zähler emit-

tierte Zahl der α-Teilchen und ε die mittlere Ladung des α-Teilchens in Einheiten der Elementarladung ist. Der relative Fehler von e wird

$$F(e) = \sqrt{F(J)^2 + F(\mathfrak{N})^2 + F(\varepsilon)^2 + F(n)^2}.$$

Die Verwendung der Zahlenwerte ergibt:

$$e = (1{,}5903 \pm 0{,}0025) \cdot 10^{-19} \text{ int. Coulomb} = (4{,}768 \pm 0{,}007) \cdot 10^{-10} \text{ CGS}.$$

Der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler und beträgt $F(e) = 1{,}6\,‰$.

Bei Angabe des *wahrscheinlichen Fehlers* (den auch Millikan angibt) ist der *Wert der Elementarladung*:

$$\boldsymbol{e = (4{,}768 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-10} \text{ CGS}.}$$

Der Fehler beträgt dann $1{,}1\,‰$.

Der wahrscheinlichste Wert der Elementarladung auf Grund von bisher vorliegenden Messungen:

Das Ergebnis der e-Bestimmung steht in guter Übereinstimmung mit Millikans Messungen, die nach Angaben Millikans[1]) $e = (4{,}770 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-10}$ CGS und nach einer Auswertung durch R. T. Birge[2]) $e = 4{,}768 \cdot 10^{-10}$ CGS ergeben. Nimmt man noch nach dem Vorschlag von R. Ladenburg[3]) die aus dem Quotienten $(h/e)^2$ errechneten Werte hinzu, die einen Mittelwert $e = (4{,}770 \pm 0{,}006) \cdot 10^{-10}$ CGS ergeben, so erhält man als *Mittel aller drei Werte* einen *wahrscheinlichsten Betrag* von e

$$\boldsymbol{e = (4{,}769 \pm 0{,}004) \cdot 10^{-10} \text{ CGS}.}$$

Diesem Mittelwert kommt, in Anbetracht der guten Übereinstimmung der drei unabhängigen Meßmethoden, ein hohes Maß von Zuverlässigkeit zu.

Herrn Prof. Regener spreche ich meinen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse. Ferner danke ich Herrn Dr.-Ing. W. Kramer für wertvolle Ratschläge. Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung von Mitteln.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **35**, 1231, 1930. — [2]) R. T. Birge, ebenda **40**, 228, 1932. — [3]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **16**, 468, 1933.

Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in verschiedenen Gasen.

Von **Josef A. Priebsch** in Innsbruck.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934.)

Der Reststrom einer Ionisationskammer von 4 Litern Rauminhalt von der Kolhörsterschen Form wird in Abhängigkeit von der Art und dem Druck des Füllgases (Luft, Argon, Kohlensäure bis 15 Atm., Wasserstoff bis 5 Atm.) durch Versenken in 235 m Wassertiefe gemessen. In der Gestalt der erhaltenen Druck-Ionisationskurven kann man die Eigenschaften der für den Reststrom in Betracht kommenden Strahlung und der Ionisation in den verschiedenen Gasen erkennen. Ar gibt bei allen Drucken den höchsten Reststrom, Luft und insbesondere CO_2 einen wesentlich geringeren. An Hand der gemessenen Kurven werden Richtlinien für möglichst günstige Füllungsbedingungen für Strahlungsapparate angegeben.

Die vorliegenden Untersuchungen, über deren erste Ergebnisse schon vor Jahresfrist berichtet wurde[1]), schließen an die Arbeiten über Druckabhängigkeit des Reststromes in langen zylindrischen Gefäßen von P. Pfundt

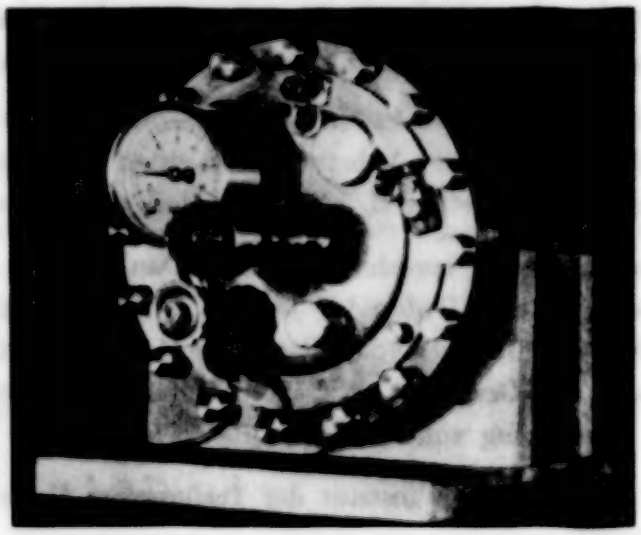


Fig. 1. Druckfester Strahlungsapparat.

[natürlicher Reststrom der Regenerschen Bodensee-Ionisationskammer[2])] und E. Körner [durch Aufbringung radioaktiver Wandbeläge künstlich erhöhter Reststrom[3])] an. Körner gab auch eine mathematische Bear-

[1]) J. A. Priebsch, ZS. f. Phys. **85**, 448, 1933. — [2]) P. Pfundt, ebenda **85**, 439, 1933; **90**, 440, 1934. — [3]) E. Körner, ebenda **85**, 443, 1933.

beitung des Problems an, auf welche hier zum Teil zurückgegriffen wird. Unsere Messungen beziehen sich auf den *natürlichen* Reststrom. Die Ionisationskammer (Fig. 1, 2 und 3) wurde den Innendimensionen nach genau einem Kolhörsterschen Strahlungsapparat nachgebildet, jedoch bis 30 at Ü. druckfest ausgeführt: der Topf aus Deltametall[1]) mit einer Wandstärke von 9 mm aus dem Vollen gedreht, der Deckel aus demselben Material (11 mm Wandstärke) mit Nut und Feder aufgepaßt, mittels Gummiring gedichtet und mit 16 starken Schrauben am Flansch des Topfes befestigt. Elektrometersystem (Quarzschlingen) und Optik wurden einem Original-Kolhörsterschen Apparat entnommen und wie bei diesem in die Deltametallkammer eingefügt, der Mikroskoptubus allerdings außerhalb eines starken, in den Deckel druckdicht eingekitteten, planparallelen Glasfensters. Die Ladesonde wurde ebenfalls mit Rücksicht auf Druckfestigkeit als elektromagnetische ausgebildet; der kleine Elektromagnet fand in einer Ausstülpung des Deckels Platz, der Deckel trägt ferner Einlaßventil und Manometer. Die Deltametallkammer (Topf) konnte auch gegen eine Stahlkammer von gleichen Innendimensionen ausgewechselt werden.

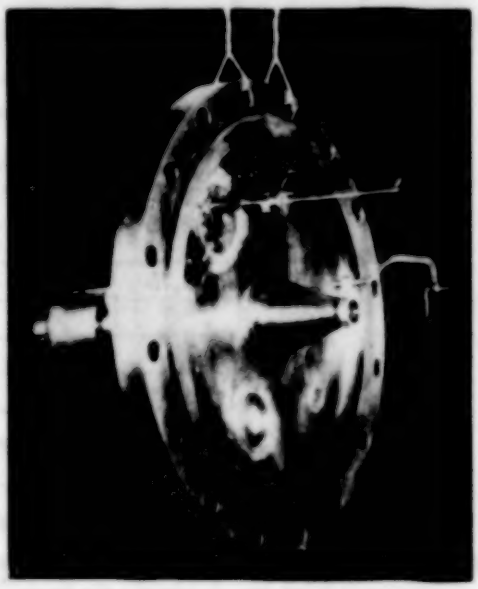


Fig. 2. Strahlungsapparat: Deckel mit Schlingensystem und Ladesonde.

Die Kapazität wurde nach der Clayschen Methode[2]) mittels eines von Prof. Clay dem Physikalischen Institut der Stuttgarter Technischen Hochschule zur Verfügung gestellten, von ihm selbst geeichten Kondensators zu 0,623 cm bestimmt; die Voltempfindlichkeit war im Mittel 1,06 Volt je Skalenteil, die höchstmögliche Aufladung 235 Volt. Das Ionisationsvolumen des Apparates ist etwa 4200 cm^3. 1 Skt/h entspricht daher 0,30 J (Ionenpaare/cm^3 sec).

---

[1]) Deltametall ist ein schmiedbarer Werkstoff der Kupfer-Zink-Legierungen, der durch die Zusätze Eisen, Mangan u. a. eine Verbesserung der chemischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften erfährt. — [2]) J. Clay, ZS. f. Phys. **78**, 250, 1932.

Tabelle 1. p in Atm. bei 0° C. J in Skt./h.

Luft		CO_2		Argon		Ar in Stahlgefäß	
p	J	p	J	p	J	p	J
0,25	2,67	0,22	3,07	0,30	3,59	0,95	8,28
0,48	3,17	0,42	3,49	0,66	5,07	2,85	8,45
0,69	3,37	0,59	3,09	0,96	5,48	4,7	8,04
0,95	3,04	0,87	2,93	1,6	5,77	6,5	7,74
1,53	2,36	1,3	2,64	2,4	5,80	10,5	8,55
2,4	2,39	1,5	2,50	2,8	5,53	14,7	8,70
3,9	2,65	1,9	2,53	4,8	5,71		
5,4	2,95	2,25	2,55	6,5	6,14	Ar in Delta-metallgefäß berußt	
8,3	3,37	3,2	2,73	8,4	6,65		
11,4	3,56	4,75	2,89	10,2	6,85	p	J
14,6	3,65	6,8	3,21	12,2	7,02		
		8,9	3,12	14,25	7,09	1,6	6,75
		11,7	3,01			3,8	6,26
		14,5	2,85			6,55	6,25
		16,3	2,60			10,4	6,95
						14,2	7,00

Die Reststrommessungen wurden durch Versenken des Apparates in dem von Prof. E. Regener für seine Absorptionsmessungen der Ultrastrahlung im Bodensee gebauten Kessel in 235 m Wassertiefe vorgenommen. Der Apparat wurde jedesmal vor dem Versenken aufgeladen; in der Tiefe zeichneten halbstündige Lichtsignale den Abfall der Spannung auf einen Filmregistrierer nach Hess und Matthias[1]) auf, nach mehreren Stunden oder tags darauf (welche Zeitspanne bei den geringen Intensitäten der Restionisation in der Größenordnung der — selbstverständlich nach Gasfüllung und -druck verschiedenen — Ablaufdauer war) wurde der Apparat emporgeholt und mit vermindertem Druck und neu-

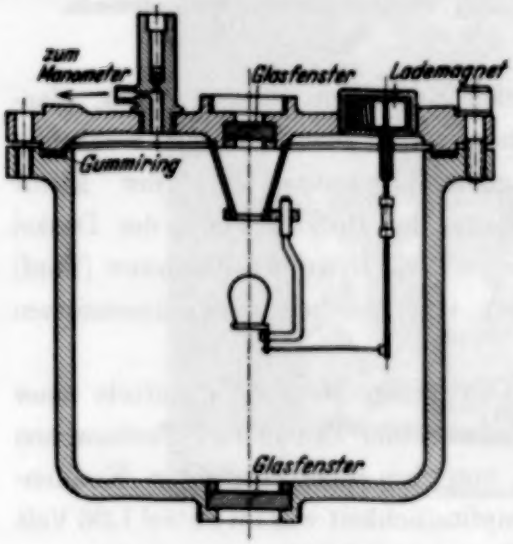


Fig. 3. Strahlungsapparat.

aufgeladen abermals versenkt. (Diese Versuche fanden in der Zeit vom April bis Oktober 1933 statt.) Auf den erhaltenen Filmstreifen wurde der Abstand der beiden Fadenbilder mit Hilfe der mitphotographierten Skale unter dem Meßmikroskop genau bestimmt und der Spannungs-

[1]) O. Mathias u. V. F. Hess, Phys. ZS. **30**, 508, 1929.

abfall, im folgenden stets in Skalenteilen je Stunde ausgedrückt, ermittelt. Die Füllgasdrucke sind (als *Dichte*angaben) auf eine bestimmte Temperatur bezogen, und zwar im folgenden stets auf 0° C.

Tabelle 1 und Fig. 4 geben die mit Argon, Kohlensäure- und Luftfüllung bis 15 Atmosphären erhaltenen Resultate wieder, bei Argon sind

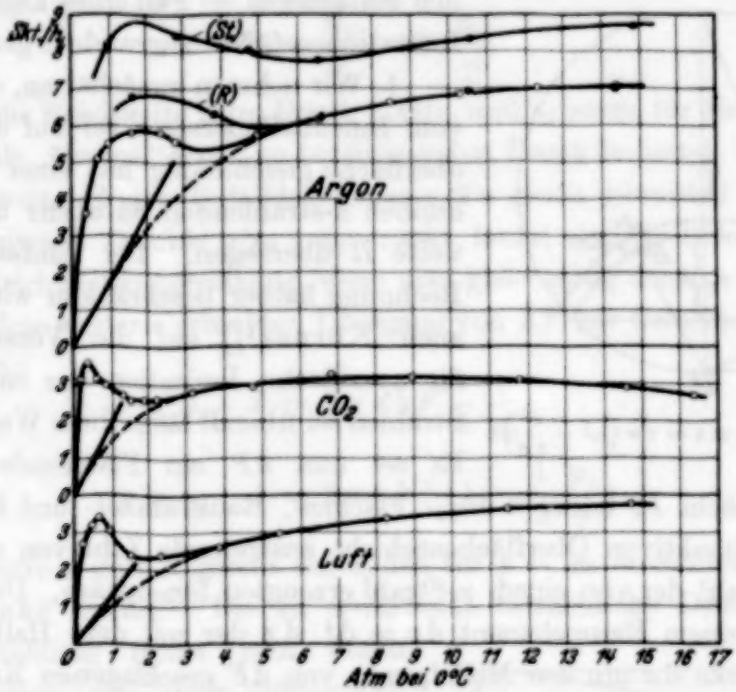


Fig. 4. Reststrom-Druckkurven. o Ar, CO_2, Luft in Deltametallkammer. ● (*R*) Ar in innen berußter Deltametallkammer. ⊗ (*St*) Ar in Stahlkammer.

auch die Restströme in der innen berußten Deltametallkammer sowie in der Stahlkammer (siehe unten) verzeichnet und in der Figur als Kurven (*R*) bzw. (*St*) eingetragen. Dabei ist der gemessene Strom schon um jenen geringen Betrag vermindert, welcher der in dieser Tiefe noch wirksamen harten Ultrastrahlung zuzuschreiben ist und der durch Messungen mit dieser Apparatur in verschiedenen Wassertiefen sowie durch Vergleich mit den Regenerschen Messungen[1]) ermittelt worden war. Wie die Kurven zeigen, gibt Argon bei allen Drucken den höchsten Reststrom, Luft und CO_2 weitaus geringere Werte. Bei jeder der drei Kurven bemerkt man zwei Maxima — allerdings wird das zweite bloß in CO_2 überschritten und in Luft knapp erreicht —, die im Sinne der Körnerschen Auffassung[2]) auf die Wirkung zweier Strahlengruppen verschiedener Reichweiten zurückzuführen sind (α- und β-Maximum).

[1]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933; W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 306, 1933. — [2]) E. Körner, ZS. f. Phys. **85**, 443, 1933.

Zur eingehenderen Deutung der Ergebnisse wollen wir versuchen, ohne die für diese Zwecke unnötig verwickelten Rechnungen Körners[1]) auszukommen, die sich auf die Druckabhängigkeit des Reststromes in langen zylindrischen Kammern beziehen, sondern den — zwar auf unsere Versuchsbedingungen ebensowenig genau zutreffenden, aber mathematisch wesentlich einfacheren — Fall eines kugelförmigen Ionisationsgefäßes zugrunde legen.

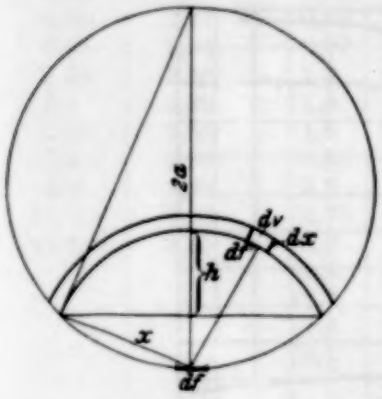


Fig. 5. $f = 2\,x\,\pi\,h = 2\,\pi\left(x^2 - \frac{x^3}{2\,a}\right)$.

1. Wir nehmen zunächst an, eine Kugel vom Innenhalbmesser a sei auf der Innenoberfläche gleichmäßig mit einer unendlich dünnen α-strahlenden Substanz der Reichweite R überzogen. Der Einfachheit der Rechnung halber beschränken wir uns [wie auch Körner[1])] auf die Voraussetzung, die spezifische Ionisation der einzelnen α-Strahlen sei überall längs ihres Weges gleich. Es sei nun $\mathrm{d}F$ ein Flächenelement der Innenoberfläche F, ferner n die je Flächen-, Raumwinkel- und Zeiteinheit aus der radioaktiven Oberflächenschicht austretende Zahl von α-Teilchen und k die Zahl der von einem α-Strahl erzeugten Ionenpaare. Dann ist die von $\mathrm{d}F$ in einem Raumelement $\mathrm{d}v = \mathrm{d}f \cdot \mathrm{d}x$ der mit dem Halbmesser x und der Dicke $\mathrm{d}x$ um den Mittelpunkt von $\mathrm{d}F$ geschlagenen Kugelschale (Fig. 5) in der Zeiteinheit erzeugte Ionenmenge [vgl. Körner[1]), S. 444]:

$$J_{f,x}\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}x = \frac{n\,k\,\mathrm{d}F}{R\,x^2}\,\mathrm{d}f \cdot \mathrm{d}x \qquad (x \leqq R), \tag{1}$$

die Ionisation in dem innerhalb des Ionisationsgefäßes gelegenen Teiles der Kugelschale

$$J_x\,\mathrm{d}x = \frac{2\pi\,n\,k\,\mathrm{d}F}{R} \cdot \left(1 - \frac{x}{2\,a}\right)\mathrm{d}x$$

und endlich die Ionisation im ganzen Gefäß für Drucke, bei denen R den Kammerdurchmesser $2\,a$ überschreitet:

$$R \geqq 2a \quad J = \int_0^{2a} J_x\,\mathrm{d}x = 2\pi\,n\,k\,\mathrm{d}F\,\frac{a}{R} = n\,k\,f_1(R).$$

Für höhere Drucke ist das Integral bis R zu erstrecken:

$$R \leqq 2a \quad J = \int_0^{R} J_x\,\mathrm{d}x = 2\pi\,n\,k\,\mathrm{d}F\left(1 - \frac{R}{2\,a}\right) = n\,k\,f_2(R).$$

[1]) E. Körner, ZS. f. Phys. **85**, 443, 1933.

Die Druckabhängigkeit des Ionenstromes unter der Annahme vollständiger Sättigung bei jedem Druck (kurz als „Druckabhängigkeit der Reichweitenausnutzung" zu bezeichnen) erhält man durch Berücksichtigung der Tatsache, daß die Reichweite dem Druck umgekehrt proportional ist. Dies wollen wir in der folgenden Form ausdrücken:

$$R = \frac{R_1}{p} = 2a\frac{p_0}{p}, \tag{2}$$

wobei R_1 die Reichweite beim Druck 1 Atm. und p_0 jenen, für dieses spezielle Problem als „Normal"druck zu bezeichnenden Druck bedeutet, bei welchem die Reichweite R dem Gefäßdurchmesser $2a$ gleich geworden ist. Durch die „reduzierte" Variable p/p_0 ausgedrückt, lautet also die Druckabhängigkeit der Reichweitenausnutzung, wenn man gleichzeitig den aus Symmetriegründen ohne weiteres erlaubten Übergang von $\mathrm{d}F$ zur Gesamtoberfläche F durchführt:

$$\left.\begin{aligned} p \leqq p_0 \quad J &= 2\pi n k F \frac{1}{2}\frac{p}{p_0}, \\ p \geqq p_0 \quad J &= 2\pi n k F\left(1 - \frac{1}{2}\frac{p_0}{p}\right). \end{aligned}\right\} \tag{3$_1$}$$

Fig. 6, Kurve a gibt J, geteilt durch den für $p = \infty$ erreichten Grenzwert $J_1^* = 2\pi n k F$ wieder. Die zu erwartende tatsächliche Druckkurve der α-Wandstrahlung findet man durch Multiplikation mit einer Sättigungskurve von etwa der Gestalt der Kurve *s* der Fig. 6 [vgl. Körner[1]), Fig. 7, S. 446].

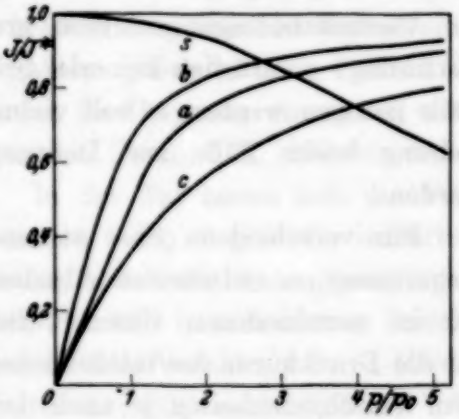


Fig. 6. Druckkurven der Reichweitenausnutzung.

2. Zu einer, den wirklichen Verhältnissen vielleicht näher kommenden Verallgemeinerung der eben durchgeführten Rechnung gelangen wir durch die Annahme, daß die α-strahlende Substanz nicht auf der inneren Oberfläche, sondern gleichmäßig *im Innern* des Wandmaterials verteilt sei. Wir können dabei so rechnen, als ob die von $\mathrm{d}F$ ausgehende Strahlung statt einer bestimmten Reichweite R alle Reichweiten r von 0 bis R hätte, wobei die Anzahl je Flächen-, Raumwinkel- und Zeiteinheit der Strahlen von Reichweiten zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ gleich $n \cdot \mathrm{d}r/R$ und deren Ionisierungsvermögen $k \cdot r/R$ ist. n be-

[1]) E. Körner, ZS. f. Phys. **85**, 443, 1933.

deutet dabei wieder wie vorhin die auf die drei Einheiten bezogene Anzahl *sämtlicher* austretender Strahlen. Dann ist:

$$\text{für} \quad R \geqq 2a \quad J = \frac{nk}{R^2}\left(\int_0^{2a} r \cdot f_2(r)\,\mathrm{d}r + \int_{2a}^{R} r \cdot f_1(r)\,\mathrm{d}r\right),$$

$$R \leqq 2a \quad J = \frac{nk}{R^2}\int_0^{R} r f_2(r)\,\mathrm{d}r.$$

Ausgeführt und wie oben umgeformt:

$$\left.\begin{aligned} p \leqq p_0 \quad & J = \pi n k F\left[\frac{p}{p_0} - \frac{1}{3}\left(\frac{p}{p_0}\right)^2\right], \\ p \geqq p_0 \quad & J = \pi n k F\left[1 - \frac{1}{3}\,\frac{p_0}{p}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{3$_2$}$$

In Fig. 6, Kurve b ist J geteilt durch den Grenzwert J_2^* dargestellt, wobei dieser gegenüber dem Fall 1, gleiche Anzahl der austretenden Strahlen in beiden Fällen vorausgesetzt, bloß den *halben* Wert hat:

$$J_2^* = \frac{J_1^*}{2} = \pi n k F. \tag{4}$$

Wegen der geringen Verschiedenheit der Kurven a und b kann — bei den die Versuchsbedingungen bloß grob annähernden Voraussetzungen der Rechnung — natürlich keinerlei Schluß auf das Vorliegen *eines* der beiden Fälle gezogen werden, es soll vielmehr gerade die Möglichkeit der Heranziehung *beider* Fälle zur Deutung unserer Versuchsergebnisse gezeigt werden.

Für verschiedene Gase stimmen die Druckkurven der Reichweitenausnutzung im reduzierten Abszissenmaßstab p/p_0 bis auf den Faktor k, der in verschiedenen Gasen verschiedene Werte haben kann, überein, für die Druckkurve des tatsächlichen Reststromes ergeben sich noch außerdem Verschiedenheiten je nach der Gestalt der Sättigungskurve.

3. Endlich wollen wir im Hinblick auf die Deutung des durch β-Strahlen hervorgerufenen Anteils des Reststromes den Fall behandeln, daß von der Wand eine ionisierende Strahlung mit exponentieller Absorption ausgehe. (Absorptionskoeffizient $\frac{1}{R} = \frac{p}{R_1} = \frac{1}{2a}\,\frac{p}{p_0}$.)

Wiederholen wir die Rechnung Absatz 1 unter Abänderung von (1) in

$$J_{f,x}\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}x = \frac{nk\,\mathrm{d}F}{R\,x^2}\,e^{-\frac{1}{R}x}\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}x$$

(wobei n ein Maß für die Intensität der Strahlung ist, k ein solches für deren gesamtes Ionisierungsvermögen), so ergibt sich:

$$J = nk\left[1 - \frac{p_0}{p}\left(1 - e^{-\frac{p}{p_0}}\right)\right]. \qquad (3_3)$$

Kurve c von Fig. 6 ist J, geteilt durch $J_3^* = nk$. Durch Differentiation von (3_3) und Grenzübergang $p/p_0 \to 0$ erhält man:

$$\left(\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}\frac{p}{p_0}}\right)_{\frac{p}{p_0}=0} = \frac{nk}{2} \qquad (5)$$

und daraus eine Beziehung zwischen Reichweite und Steigung der Druckkurve im Anfangspunkt:

$$J_0' = \left(\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}p}\right)_{p=0} = \frac{a\,nk}{R_1} = \frac{a\,J^*}{R_1}, \qquad (6)$$

welche auch für die tatsächliche Druckkurve gilt, da die Sättigungskurve bei $p = 0$ horizontal verläuft.

Zur Analyse der Druckionisationskurven wollen wir zunächst die Anteile von α- und β-Strahlung an der Restionisation trennen. Ersichtlich verschwindet die α-Wirkung bei höheren Drucken, wo der Ionisationsstrom allein von β-Strahlung herrührt. Wir haben also die Kurven von höheren Drucken möglichst glatt bis zum Druck 0 zu verlängern, um den β-Anteil zu erhalten (Fig. 4, gestrichelte Kurven), der hierbei abgeschnittene Buckel macht den α-Anteil aus. Nun ist für alle betrachteten Gase die Ionisation k nach totaler Absorption für β-Strahlen nahezu gleich[1]), nach Formel (6) müssen sich die Neigungen der drei Kurven im Ursprung umgekehrt verhalten wie die Reichweiten in den betreffenden Gasen, d. h. also, wie deren Dichten (Luft : Ar : CO_2 = 29 : 40 : 44). In der Tat lassen sich die Verlängerungen zwanglos in dieser Weise ziehen. Fig. 7 gibt die isolierten β-Kurven in reduziertem Druckmaß wieder, wobei die Anfangsneigungen gemäß (5) gleich sind, Fig. 8 den α-Anteil, ebenfalls in reduziertem Druckmaß, wobei aber hier die Reduktion gemäß dem Verhältnis der α-Reichweiten in den betreffenden Gasen [Luft : Ar : CO_2 $\sim$ 1 : 1,05 : 0,7[2]) [3])] zu verstehen ist.

β-Anteil. Die Verschiedenheit der drei Kurven wird durch den Sättigungsmangel hervorgerufen, der bei jedem der drei Gase ein anderes Ausmaß hat: In Argon herrscht anscheinend noch bei höheren Drucken einigermaßen zureichende Sättigung, in Luft und CO_2 ist man schon bei niedrigen Drucken davon weit entfernt. Ein ähnliches Verhalten findet Hopfield[4]), der

[1]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, S. 194ff. Leipzig 1927. — [2]) Handb. d. Phys. Bd. XXII/2, 2. Aufl., S. 197. — [3]) M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1928. — [4]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **43**, 675, 1933.

Druckkurven einer äußeren Ionisationsquelle (Ra-Präparat) in verschiedenen Gasen, darunter Argon und Luft aufnimmt. Auch dort biegt die Druckkurve für Luft bald von der unter der Annahme vollständiger Sättigung berechneten (in dem Falle einer Geraden) scharf nach rechts, was Hopfield dem raschen Einsetzen von Wiedervereinigung innerhalb der Ionenkolonnen bei wachsendem Druck zuschreibt [betreffend theoretische Überlegungen zur Kolonnenionisation vgl. B. Gross[1])]. Bei Argon — die betreffende

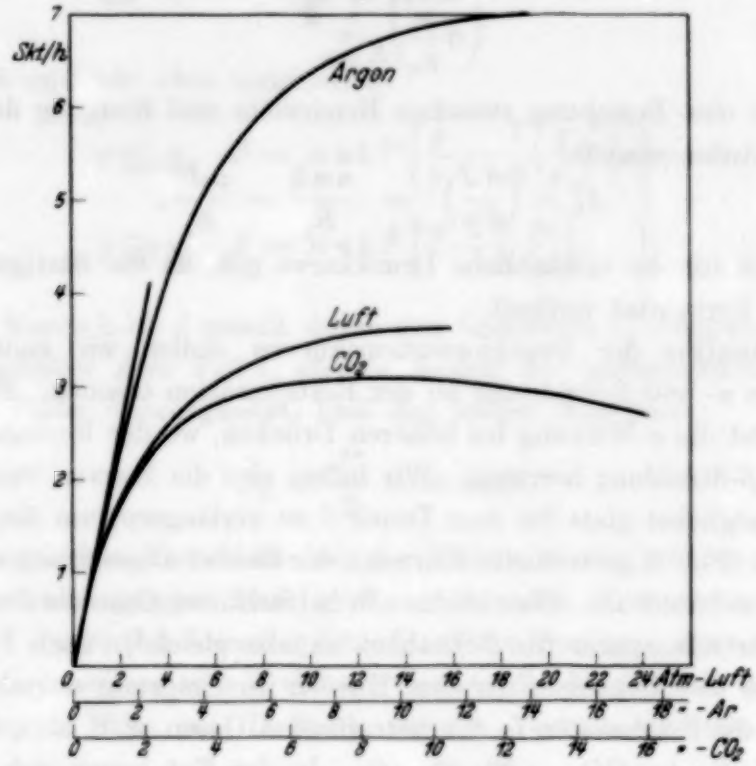


Fig. 7. Reststrom: β-Anteil.

Kurve hält sich bis zu größeren Drucken an die berechnete — herrscht nach Hopfield Sättigung innerhalb der Kolonnen bis zu weit höheren Drucken[2]). Die andere Art von Sättigungsmangel, hervorgerufen durch Wiedervereinigung von Ionen verschiedener Kolonnen, trete gleichmäßig bei Argon wie bei Luft auf, aber erst bei höheren Drucken und bei größeren Intensitäten. Da bei der geringen Stärke der Restionisation diese zweite Art von Wiedervereinigung eine geringere Rolle spielen dürfte, sind wir berechtigt, in der Druckkurve für Argon — wenigstens in deren anfänglichem Verlauf — einigermaßen eine Näherung der Kurve der Reichweitenausnutzung zu erblicken. Daraus ergibt sich schätzungsweise die Grenzintensität J^* zu etwa 8 bis 10 Skt./h.

[1]) B. Gross, ZS. f. Phys. **80**, 125, 1933. — [2]) Vgl. auch die Druckkurve Fig. 9 der vorliegenden Arbeit.

Diese, gegenüber dem α-Anteil große β-Intensität ist auffällig. Pfundt[1]), Steinke[2]), Millikan[3]) finden bei höheren Drucken ein starkes Zurückgehen des Reststromes, also einen verhältnismäßig geringen β-Anteil. Die sich zunächst einstellende Vermutung, das verwendete Deltametall sei ein verhältnismäßig starker β-Strahler, wurde dadurch als wahrscheinlich unzutreffend erwiesen, daß Messungen mit einem eigens zu diesem Zwecke hergestellten Stahlgefäß der gleichen Form (aber Deltametalldeckel mit System, Ladesonde usw. wie früher) sogar noch höhere β-, sowie übrigens auch α-Werte ergaben [siehe Tabelle 1 und Fig. 4, Kurve (*St*)]. Dennoch kann man den Stromanstieg bei höheren Drucken kaum anders als durch β-Strahlung der Gefäßwände deuten — Druckkurven für *durchdringende* Strahlung haben ganz anderes Aussehen (Fig. 9, Ultra- und Umgebungsstrahlung an der Oberfläche des Bodensees), außerdem ist die Intensität der durchdringenden Strahlung in 235 m Wassertiefe viel geringer[4]) und β-Strahlenquellen *im Kessel* müßten auch von Pfundt[1]) bemerkt worden sein, der seine Ionisationskammer im gleichen Kessel versenkt hatte — zumal, da eine Berechnung der Härte der fraglichen Strahlung nach Formel (6) aus $J^* = 8$ und $J_0' = 1{,}35$ Skt./h : Atm. Luft tatsächlich auf ein plausibles Resultat führt:

$$R_1 = 52 \text{ cm Atm. Luft} = {}^1/_{40} \text{ cm Al}$$

oder $\mu = 40 \text{ cm}^{-1}$ Al, was ungefähr der Härte der β-Strahlung von RaE entspricht [43 cm^{-1} Al[5])], die ja bei einer Verunreinigung des Wandmaterials durch Radium hauptsächlich wirksam wäre.

α-Anteil. Auch die α-Ionisation ist in Argon am größten, in Luft und CO_2 kleiner. Die Kurven geben im abfallenden Teil, wo die Kurven der Reichweitenausnutzung jedenfalls den Wert 1 erreicht haben — faßt man den Apparat als Kugel vom Durchmesser 17 cm auf, so ist z. B. für Po-α-Strahlung, Reichweite in Normalluft $R_1 = 2{,}8$ cm, p_0 etwa 0,2 Atm. Luft, 1 Atm. entspricht also einem $p/p_0 = 5$, wo nach Formel (3_1) oder (3_2) bzw. Fig. 6, Kurve a oder b, die Gesamtstrahlung bereits zu etwa ${}^9/_{10}$ ausgenutzt ist — die Sättigungskurven angenähert wieder. Der Verlauf derselben ist im wesentlichen der gleiche wie in den mit größeren Präparatstärken und einer eigens für diesen Zweck eingerichteten genauen Anordnung erhaltenen Meßergebnissen von Mäder[6]): Mit Druckzunahme langsame Abnahme der Sättigung in Ar (Mäder benutzt N_2, was wegen seiner edel-

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933; **90**, 440, 1934. — [2]) E. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932. — [3]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **39**, 397, 1931. — [4]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933; W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 306, 1933. — [5]) St. Meyer u. E. Schweidler, l. c. S. 467. — [6]) M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1928.

gasartigen Eigenschaften wohl mit Ar verglichen werden darf), in Luft und CO_2 in der gleichen Weise, doch viel rascher als in Ar abnehmende Sättigung. Es gelingt nun zwanglos, diese Sättigungskurven nach der J-Achse derart zu verlängern (Fig. 8, gestrichelte Kurven), daß die daraus und aus der Reststromkurve zu berechnende Reichweitenausnutzungskurve eine der Kurve a oder b von Fig. 6 genäherte Form erhält. Der Abschnitt der verlängerten Sättigungskurve auf der J-Achse gibt J^*. Hierbei kommt [Formel (4)] die höhere Totalionisation k in Argon deutlich zum Ausdruck [$k_{Ar} : k_{Luft} = 1{,}38 : 1^2$)], hier ergibt sich das Verhältnis 1,3 : 1. Die Ionisation in CO_2 ergibt sich wider Erwarten etwas größer als in Luft (während $k_{CO_2} : k_{Luft} = 1{,}01 : 1^1$)], was vielleicht auf eine leichte Verunreinigung des verwendeten CO_2 oder eine Vermehrung der Restaktivität des Gefäßes beim Einlassen des Gases hindeutet.

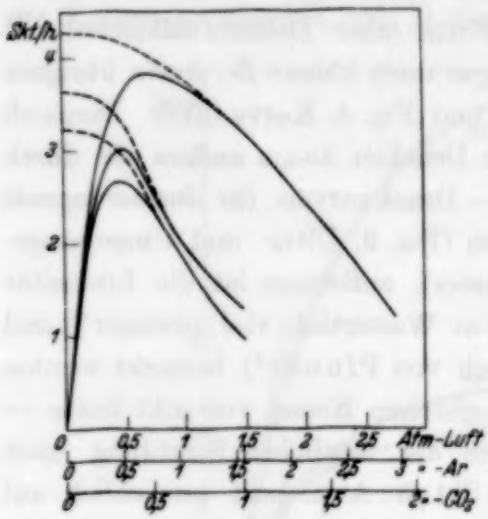


Fig. 8. Reststrom: α-Anteil.

Aus der Grenzintensität für Luftfüllung $J^* = 3{,}25$ Skt./h $= 0{,}72 \cdot 10^{-2}$ stat. Einh./h $= 1{,}5 \cdot 10^7$ Ionenpaare/h kann man nach (4) die Anzahl $2\pi n$ der α-Strahlen, die in der Sekunde aus dem cm² der Innenwandung dringen, berechnen. Sie ergibt sich ($F = 1430$ cm², $k_{Luft} = 1{,}5 \cdot 10^5$ Ionenpaare, ein für Po genau und für die übrigen α-Strahlen angenähert gültiger Wert) zu:

$$2\pi n = \begin{cases} 0{,}07 \\ 0{,}14 \end{cases} \text{Strahlen/cm}^2\,\text{h} \begin{cases} \text{Fall 1. (α-Wandbelag)} \\ \text{Fall 2. (Verunr. d. Mat.).} \end{cases}$$

Die Zahlen liegen in der Größenordnung der von Ziegert[3]) aus seinen Präzisionsmessungen mit Hoffmann-Elektrometer gefundenen (Messing 0,11 und 0,24, Cu 0,4 und 0,6, Zn 0,11 und 0,36), wobei sich das Deltametall, das wegen seiner absoluten Undurchlässigkeit für Gase auch in dünnen Wandstärken für den Bau von Druckkammern sehr geeignet ist, unter die weniger aktiven Materiale einreiht und auch in dieser Hinsicht seine Brauchbarkeit als Baustoff für Ionisationskammern erweist.

Schließlich wurde noch die bisweilen geäußerte Meinung, daß Rußbelag die α-Aktivität vermindere, dadurch geprüft, daß die Deltametallionisationskammer mittels eines Petroleumlämpchens innen dick angerußt wurde. Die

---

[1]) Handb. d. Phys. Bd. XXII/2, 2. Aufl., S. 217. — [3]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Reststrommessung mit Ar-Füllung ergab jedoch höhere Werte bei niederen Drucken als ohne Ruß [siehe die Kurve (R) in Fig. 4], was sogar noch auf *höhere* α-Aktivität des Rußes hindeutet [vgl. hierzu die Ansicht von G. Dieck[1]), derzufolge rauhe Oberflächen, wie säurebehandelte und berußte, die Ablagerung aktiver Stoffe aus der Luft begünstigen].

Daneben wurden noch Messungen mit einem ähnlich gebauten, jedoch dünnwandigeren und daher mit geringeren Drucken belastbaren Apparat[2]) (kugelförmiger Ionisationsraum, der durch halbkugelförmige Ausgestaltung des Gefäßbodens sowie Einsetzen einer am Deckel befestigten halbkugelförmigen Blecheinlage erreicht wurde, ebenfalls Original-Kolhörstersches

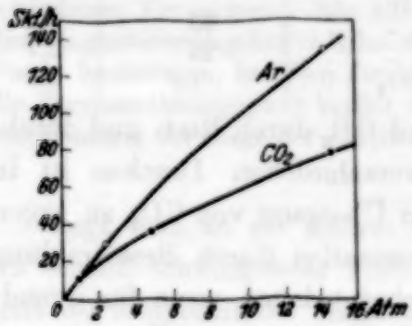


Fig. 9. Druckabhängigkeit durchdringender Strahlung.

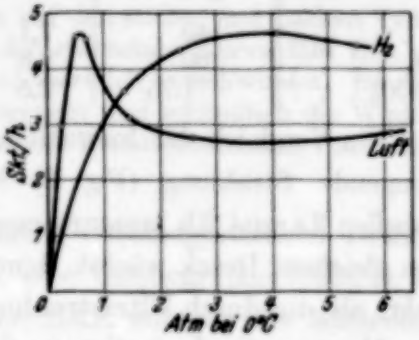


Fig. 10. Reststrom-Druckkurven: H_2, Luft.

Schlingensystem und Optik) mit Luft und Wasserstoffüllung gemacht, die in Fig. 10 zusammengestellt sind. Man bemerkt deutlich — entsprechend der größeren Reichweite in H_2 — die Verschiebung des α-Maximums zu höheren Drucken.

Die Eigenschaften der gemessenen Reststromdruckkurven dürfen zweifellos in ihren wesentlichen Zügen als solche der Druckabhängigkeit des Reststromes Kolhörsterscher Strahlungsapparate überhaupt angesprochen werden. Man kann also den Schluß ziehen, daß die Verwendung solcher Apparate mit *Normaldruckfüllung*, wie dies nahezu stets üblich ist, was den Reststrom betrifft, unvorteilhaft ist, daß vielmehr eine Füllung mit einem zwischen dem α- und β-Maximum liegenden *Minimum* entsprechenden Druck günstiger ist. Der Wert dieses Druckes hängt bei einem bestimmten Apparat von der Natur des Füllgases ab, bei verschiedenen Apparaten wird er von der relativen Intensität von α- und β-Strahlung beeinflußt werden. Insbesondere erscheint das Undichtwerden von Strahlungsapparaten, wie es beim Arbeiten in größeren Meereshöhen bisweilen vorkam, unvorteilhaft, da, abgesehen von der Abnahme der Ionisation

[1]) G. Dieck, ZS. f. Phys. **90**, 76, 1934. — [2]) Eigentum von Prof. V. F. Hess, Innsbruck.

durch Ultrastrahlung, eine Zunahme des Reststromes eintritt. So mußte wirklich bei einer Expedition auf den Sonnblick (3100 m ü. d. M.) beim Ausrinnen eines Kolhörsterschen Strahlungsapparates, der vorher eine Luftfüllung von etwas unter 1 Atm. hatte, auf etwa 0,6 Atm. aus den Beobachtungsergebnissen auf eine Erhöhung des Reststromes im Verhältnis 9 : 10 geschlossen werden[1]), was auch ungefähr der Gestalt der hier gemessenen Reststromkurve für Luft entspricht.

Tabelle 2a.

15 Atm.	Durchdringende Strahlung	Reststrahlung
Ar	140	7,1
CO_2	80	2,8
Ar/CO_2 . . .	1,75	2,5

Tabelle 2b.

3 Atm.	Durchdringende Strahlung	Reststrahlung
Ar	35	5,4
CO_2	25	2,7
Ar/CO_2 . . .	1,4	2,0

Ein Vergleich der Ionisationen in Ar und CO_2 durch Rest- und durchdringende Strahlung (Fig. 9) bei zwei verschiedenen Drucken ist in Tabellen 2a und 2b zusammengestellt. Bei Übergang von CO_2 zu Argon von gleichem Druck wächst demnach die Ionisation durch Reststrahlung *mehr* als die durch Ultrastrahlung. Es erscheint daher, wenn für irgendeine Messung die Ionisation in CO_2 von z. B. 7,5 Atm. zu gering ist, vorteilhafter, eine Erhöhung des Ionisationsstromes durch Verwendung von CO_2 *höheren* Druckes als von Argon *gleichen* Druckes zu bewirken. Bei 7,5 Atm. Ar ist der Reststrom 6,4, bei der bezüglich Ionisation durch Ultrastrahlung gleichwertigen Füllung 15 Atm. CO_2 hat er den bedeutend geringeren Wert 2,8. Auch erweist sich CO_2 günstiger als Luft. Die Ionisation der durchdringenden Strahlung ist in Luft stets geringer als in CO_2, der Reststrom aber (mit Ausnahme eines kleinen Gebietes um 2 Atm.) stets größer.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Mein Dank gebührt vor allem Herrn Prof. E. Regener für Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit, der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Gewährung eines Forschungsstipendiums und die Bereitstellung der Mittel für diese Untersuchungen, Herrn Prof. V. F. Hess für Überlassung des zweiten Kolhörster-Apparates, Herrn Bootsführer A. Ainser für umsichtige Leitung beim Versenken der Apparatur im Bodensee.

[1]) J. A. Priebsch u. R. Steinmaurer, Gerl. Beitr. z. Geophys. **37**, 296, 1932.

Untersuchungen über den Matteucci-Effekt [1]).

Von **F. v. Schmoller** in Berlin.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

§ 1. Der vollständige Matteucci-Effekt.

Der Matteucci-Effekt — EMK an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes bei Änderung der Magnetisierung — zeigt zwei Phasen entgegengesetzten Vorzeichens bei gleichem Vorzeichen der Magnetisierungsänderung. Beide wurden in einer vorläufigen Mitteilung als Induktion einer zirkularen Magnetisierungskomponente gedeutet. Sprung- und Drehprozesse geben Effekte verschiedenen Vorzeichens. Die Effekte werden auf den steilen und flachen Teilen der Magnetisierungskurve lokalisiert. Auf der statischen Kurve läßt sich *der* Punkt bestimmen, bei dem die Irreversibilität merklich verschwindet. Es wird die Torsionsabhängigkeit beider Effekte untersucht und schließlich die Winkelbestimmung der Lage der Elementarmomente bei Rechteckschleifen von Nickel durchgeführt.

Legt man an die Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes ein schnell schwingendes Voltmeter (z. B. eine Oszillographenschleife), so tritt bei longitudinaler Magnetisierung eine EMK auf, die als Matteucci-Effekt [2]) bezeichnet wird. Ist das Material solcher Art, daß ein diskreter Barkhausen-Sprung bei der Magnetisierung auftritt, so fällt Matteucci-Effekt und Barkhausen-Effekt zusammen. Der Matteucci-Effekt ist von *Thomson, Ewing, Braun* als Induktion infolge Änderung einer zirkularen Magnetisierungskomponente gedeutet worden [3]). Da sich beim Matteucci-Effekt der zeitliche Verlauf der diskontinuierlichen Änderung von der Geschwindigkeit der Feldänderung unabhängig erwies, konnte ein 50 periodiger Wechselstrom zur Feldänderung gewählt werden. Hierbei wird aber eine neue Erscheinung beobachtet: (Fig. 1a für Fe und Fig. 1b für Ni).

Bei gleichsinnig wachsender Magnetisierung treten an den Enden des Drahtes außer dem Matteucci-Effekt noch entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kräfte auf. Um eine kurze Ausdrucksweise zu haben, ist der bisher bekannte Matteucci-Effekt (2) mit positiv und der neue (1,3) mit negativ bezeichnet. Da bei Ersatz des Nickeldrahtes durch einen Kupferdraht eine solche EMK nicht auftrat, und da ohne sonstige Änderung

---

[1]) Siehe auch die vorläufige Mitteilung: H. Ostermann u. F. v. Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 640, 1932. — [2]) C. Matteucci, Ann. chim. phys. **53**, 385, 1858. — [3]) W. Thomson, Phil. Mag. **29**, 132, 1890; J. A. Ewing, Magnetische Induktion. S. 211; W. Braun, Berliner Ber. 1889, S. 322. Weitere Literatur: G. Wiedemann, Elektrizität. III. 1895 (Arbeiten von Wiedemann, Nagaoka, Zehnder).

das Vorzeichen der EMK mit dem Torsionssinn des Nickeldrahtes wechselte, kann es sich bei beiden Effekten nicht um eine Induktion auf die Windungsfläche — Probe — Zuleitung — Oszillographenschleife — handeln, sondern um einen Vorgang im Draht. Da alle genannten Effekte oberhalb des Curie-Punktes verschwinden, sind sie ferromagnetischer Art. Das Oszillogramm von Fig. 2 stellt die Änderung des Matteucci-Effektes von 180^0

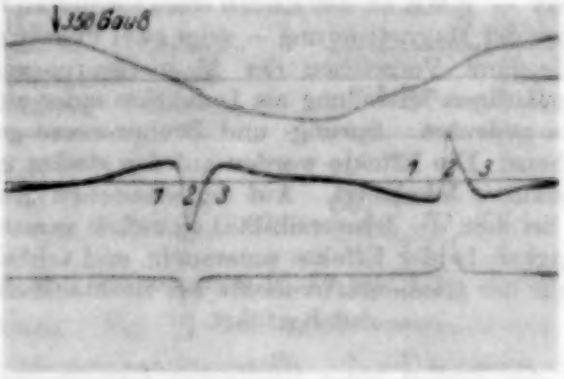


Fig. 1 a. Rechtstorion (Fe) [1]).

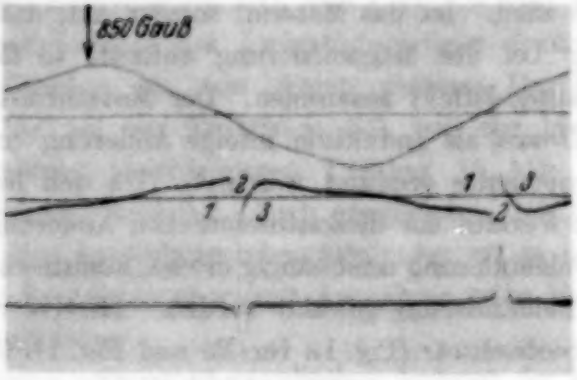


Fig. 1 b. Linkstorsion (Ni).

Rechts- über Null zu 180^0 Linkstorsion dar. Im Gebiete der Rechts- und Linkstorsion ist je ein Intervall für gleichsinniges dH/dt eingezeichnet. Man erkennt für den positiven (= hohe Spitzen) und negativen (= kleine Spitzen) Effekt den Vorzeichenwechsel mit der Torsion, den für den Haupteffekt (2) schon Matteucci beobachtet hatte. Er tritt also auch für den Vor- und Nacheffekt (1,3 der Fig. 1) ein.

[1]) In allen weiteren Oszillographen ist die Kurve des magnetischen Wechselstromes kurz mit (*a*), die des Matteucci-Effektes mit (*b*), und die der Induktion auf eine Meßspule mit (*c*) bezeichnet.

Man sieht ferner, daß die Größe beider Effekte mit zunehmender Torsion anwächst und sich einem Sättigungswert nähert. Entgegen einer Erwartung verschwindet der Matteucci-Effekt beim Übergang von Rechts- zu Linkstorsion nicht (siehe die im Oszillogramm Fig. 2 mit „Torsion-N-ll“

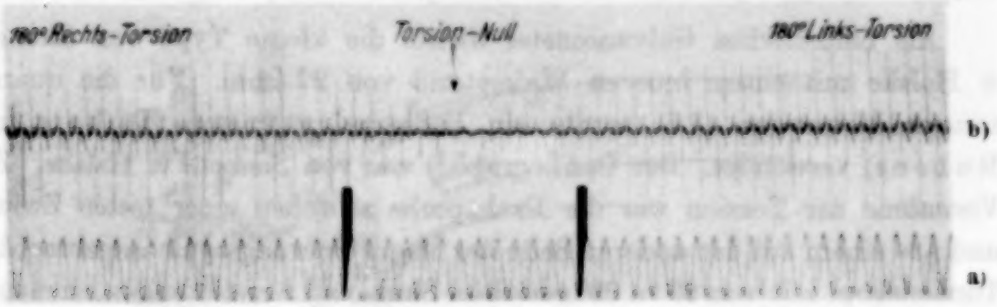


Fig. 2. Torsionsabhängigkeit des Matteucci-Effektes.

bezeichnete Stelle). Bei gleichsinnigem dH/dt treten zwei entgegengesetzt gerichtete gleich große elektromotorische Kräfte auf. Über diesen „Torsion-Null-Effekt“ wird am Ende der Arbeit Näheres berichtet.

§ 2. Versuchsanordnung.

Diese und die weiteren Versuche wurden mit folgender Anordnung ausgeführt (Fig. 3). Zur Magnetisierung der in der Spule S_1 liegenden Probe wird S_1 für oszillographische Untersuchungen von Matteucci- und Barkhausen-Effekt mit 50 periodigem Wechselstrom, für die Aufnahme der Magnetisierung mit variablem Gleichstrom beschickt. Zur Messung der longitudinalen Magnetisierung dient die Induktionsspule L_1; in Gegenschaltung liegt eine Spule L_2, die die direkte Induktion von S_1 auf L_1 kompensiert. Die Oszillographenschleife I und das ballistische Galvanometer sind in diesen Kreis einschaltbar.

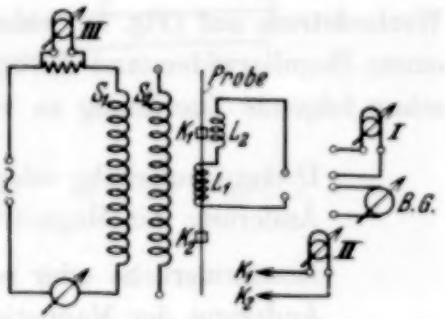


Fig. 3. Versuchsanordnung.

Um die von der zirkularen Magnetisierung induzierten Spannungen aus dem Bereich der homogenen Magnetisierung zu untersuchen, sind zwei Quecksilbernäpfe K_1 und K_2, die im Abstand d starr miteinander verbunden sind, über den Draht geschoben. Die an die Quecksilbernäpfe führende Leitung ist direkt mit der Oszillographenschleife II verbunden. Zur Vermeidung einer direkten Induktion des Wechselfeldes auf den Stromkreis wurden beide Zuführungen an einem Ende der Magnetisierungsspule

möglichst bifilar herausgeführt. Die Oszillographenschleife III liegt in Nebenschlußschaltung im Wechselstromkreis, sie registriert also den magnetisierenden Wechselstrom, und damit den zeitlichen Verlauf der Feldstärke. Die Spule S_2 dient dazu, um dem Wechselfeld ein konstantes Magnetfeld überlagern zu können.

Als ballistisches Galvanometer diente die kleine Type von Siemens & Halske mit einem inneren Widerstand von 27 Ohm. Für die quantitativen Messungen (§ 5) wurde ein Panzergalvanometer (Dubois und Rubens) verwendet. Der Oszillograph[1]) war von Siemens & Halske. Zur Vornahme der Torsion war die Drahtprobe zwischen einer festen Zwinge und aus einem auf der anderen Seite der Magnetisierungsspule angebrachten Torsionskopf mit von 20 zu 20^0 geeichter Skale und Arretierungsvorrichtung gespannt. Die tordierte Länge betrug 40 cm.

§ 3. Zuordnung der Effekte zur Magnetisierungskurve.

Nach den ersten Erfahrungen sind die diskontinuierlichen Änderungen der Magnetisierung von einem positiven Effekt in der zirkularen Magnetisierung begleitet. Der negative Effekt scheint — vorausgesetzt, daß er ebenfalls als eine Induktionserscheinung deutbar ist — von einer Komponente der Magnetisierung herzurühren, die mit H stetig geht, denn seine Größe ist von der Geschwindigkeit der Änderung des magnetisierenden Feldes abhängig: Er tritt nämlich erst bei Magnetisierung durch 50periodigen Wechselstrom auf (Fig. 1), während bei der langsamen Feldänderung mit einem Regulierwiderstand davon nichts zu bemerken war. Es war daraus schon folgende Zuordnung zu vermuten:

Diskontinuierliche oder irreversible Änderung der Magnetisierung	→ positiver Effekt.
Kontinuierliche oder reversible Änderung der Magnetisierung	→ negativer Effekt.

Ist diese Zuordnung berechtigt, so muß der positive Effekt in den steilen Teil, der negative Effekt in die flachen Teile einer kontinuierlich verlaufenden Magnetisierungskurve fallen. Die Zuordnung von statisch aufgenommener Magnetisierungskurve zum Oszillogramm wird durch die in der Aufnahme registrierte Sinuskurve des magnetisierenden Wechselstromes vermittelt.

---

[1]) Beigabe der Notgemeinschaft an das Institut.

Die gesuchte Zuordnung wird auf folgende Weise bestimmt:

a) Es werden allein die *steilen* Teile der Magnetisierungskurve untersucht. In einer Kurve wie Fig. 4a bzw. 5a wird das aussteuernde Feld soweit verringert, daß ein Zyklus wie in Fig. 4b für Eisen und Fig. 5b für Nickel entsteht. Dieser Teilzyklus wird in einer zur Eigenperiode der

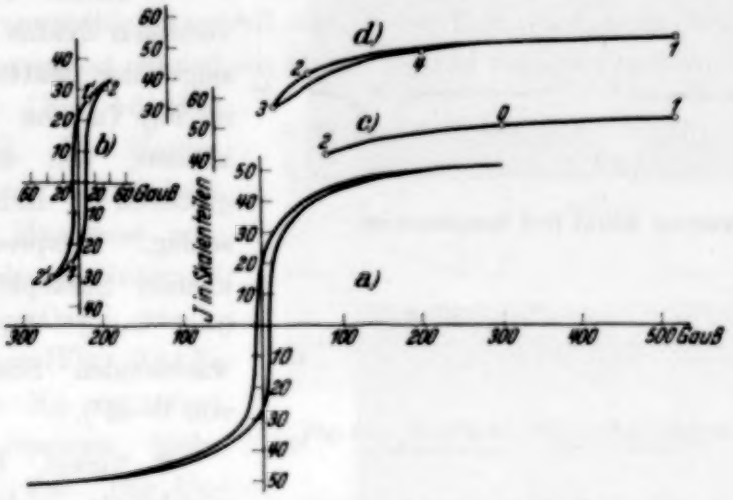


Fig. 4. Magnetisierungskurven von Fe -2×360^0 Rechtstorsion.

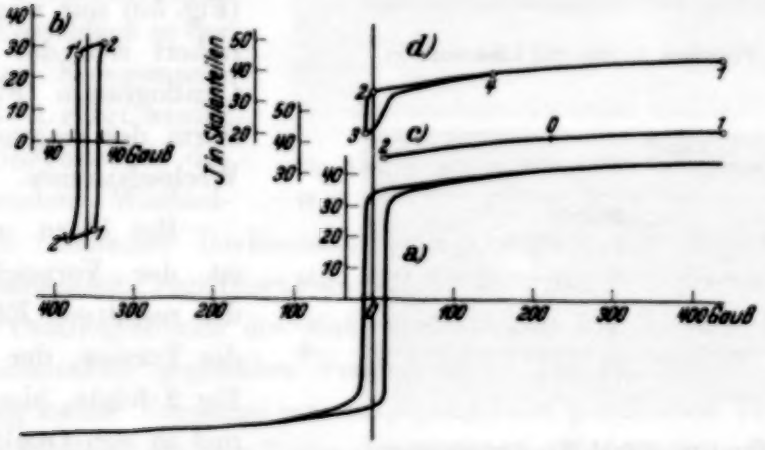
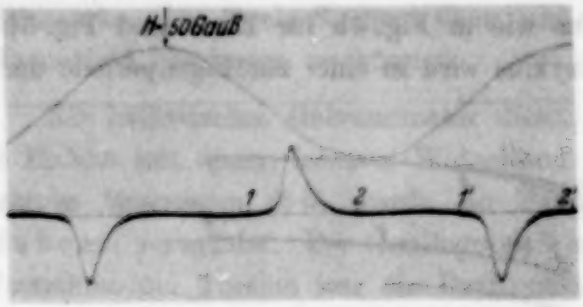


Fig. 5. Magnetisierungskurven von Ni -2×360^0 Linkstorsion.

Schleife sehr großen Zeit von etwa $^1/_{200}$ sec durchlaufen. Die Aufnahmen zeigen in diesem Fall nur einen *positiven* Effekt (Fig. 6a für Fe und Fig. 6b für Ni). Gleiche Punkte im Oszillogramm und auf der statischen Kurve sind jeweils mit gleichen Zahlen bezeichnet.

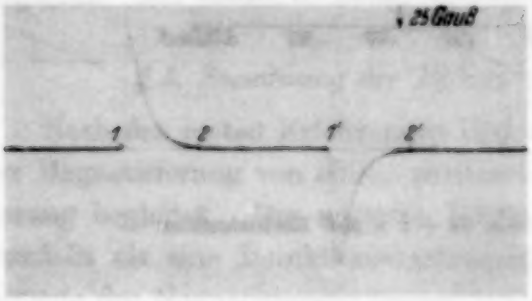
b) Es wird der *flache* Teil der Magnetisierungskurve für sich untersucht, der bei der vorliegenden Meßgenauigkeit reversibel ist (Fig. 4c für Fe

und Fig. 5c für Ni). Einem konstanten vormagnetisierenden Strom wird ein Wechselstrom überlagert, der den flachen Teil der Magnetisierungsschleife durchläuft. Die Aufnahmen für diese Intervalle zeigen nur einen *negativen* Effekt:



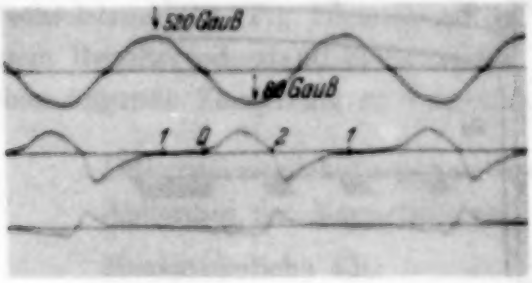
a)
b)

Fig. 6a. Positiver Effekt (Fe) Rechtstorsion.



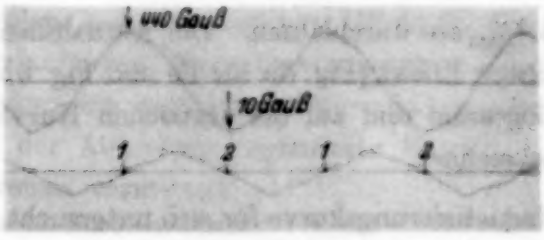
a)
b)

Fig. 6b. Positiver Effekt (Ni) Linkstorsion.



a)
b)
c)

Fig. 7a. Negativer Effekt (Fe) Rechtstorsion.



a)
b)

Fig. 7b. Negativer Effekt (Ni) Linkstorsion.

1. Eisen. Für den reversiblen Zyklus von Fig. 4c zeigt der Matteucci-Effekt in Fig. 7a von 1—0 einen kleinen, von 0—2 einen größeren Induktionsausschlag, entsprechend der kleinen Suszeptibilität von 0—1 und der größeren wachsenden Suszeptibilität von 0—2[1]).

2. Nickel. Da die Suszeptibilität sich in dem ganzen Bereich von 2—1 (Fig. 5c) nur wenig ändert, nähert sich der Effekt im Oszillogramm (Fig. 7b) der Form des magnetisierenden Wechselstromes.

Bei Eisen und Nickel ist der Vorzeichenwechsel des negativen Effektes mit der Torsion, der schon aus Fig. 2 folgte, hier noch einmal in den Oszillogrammen Fig. 8a (Fe) und 8b (Ni) gezeigt. Diese sind bei ent-

[1]) Die kleine Unsymmetrie der für entgegengesetzte Feldänderungen erhaltenen Ausschläge in Oszillogramm 7a rührt daher, daß der magnetisierende Wechselstrom nicht ganz sinusförmig ist.

gegengesetzter Torsion über dasselbe Feldstärkenintervall wie in den Oszillogrammen Fig 7a und 7b aufgenommen.

Ergebnis der Versuche a) und b). Die eingangs vermutete Zuordnung,

irreversible Vorgänge → positiver Effekt,
reversible Vorgänge → negativer Effekt,

wird durch den Versuch bestätigt.

c) Das reversible Intervall von Versuch b) wird nach kleinen Feldstärken hin erweitert, so daß ein kleiner Betrag von irreversiblen Vorgängen hinzukommt [Fig. 4d (Fe) und 5d (Ni)]. Die Magnetisierungskurve weist jetzt eine kleine Hysterese auf; das über dieses Intervall aufgenommene Oszillogramm der Induktion (Fig. 9a Fe und Fig. 9b Ni) registriert Barkhausen-Sprünge (siehe Pfeil in Fig. 9a). Die Unsymmetrie der für entgegengesetzte Feldänderungen erhaltenen Ausschläge in der longitudinalen Komponente 1—3 bzw. 3—1 rührt wieder von einer Unsymmetrie des magnetisierenden Wechselstromes her. Einzelne Barkhausen-Sprünge werden nur dort von der Oszillographenschleife registriert, wo dH/dt klein ist.

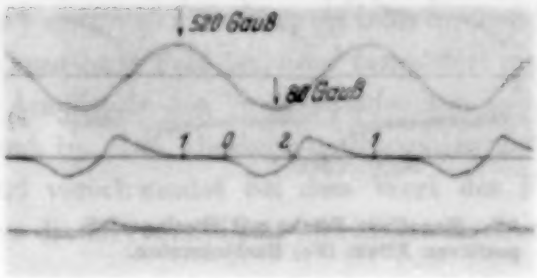
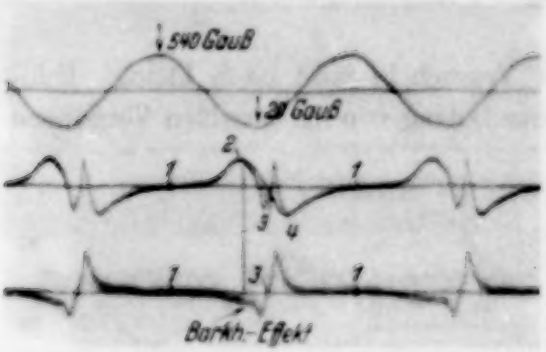


Fig. 8a. Negativer Effekt (Fe) Linkstorsion.

Fig. 8b. Negativer Effekt (Ni) Rechtstorsion.

In den Oszillogrammen des Matteucci-Effektes Fig. 9a bzw. 9b zeigt der Kurvencharakter gegenüber Versuch b) — Fig. 7a bzw. 7b — die Überlagerung zweier Vorgänge von entgegengesetzt gerichteten Vorzeichen (schraffierte Flächen), die *den* Teilen der statischen Kurve zugeordnet sind, die eine Fläche umschließen. Diese rühren also von irreversiblen Vorgängen her. Liest man das Oszillogramm (Fig. 9a bzw. 9b) von links nach rechts, so erkennt man, daß von 1—2 entsprechend dem negativen Effekt reversible Prozesse auftreten, und zwar praktisch nur solche. Diesen überlagern sich nach Ausweis der longitudinalen Komponente von Punkt 2 aus Sprungprozesse (siehe Fig. 9a). Hiernach haben wir in der zirkularen Magnetisierung schon von Punkt 2 aus einen positiven Effekt zu erwarten. Die eingeführte Interpolation (eingezeichnete Linie von Punkt 2—3) stellt

nun qualitativ die Nullinie für diesen positiven Effekt dar, bzw. den weiteren Kurvenverlauf des negativen Effektes von 2—3. Für entgegengesetzte Feldänderung folgt dementsprechend dasselbe für das Intervall 3—4. Ein weiterer Anhaltspunkt für diese Interpolation ist dadurch gegeben, daß die entstandenen Flächen der beiden zackenartigen Ausschläge einander gleich sein müssen, denn die irreversiblen Vorgänge, denen diese zugeordnet sind, geben für entgegengesetzte Feldänderung jeweils denselben Beitrag zur Magnetisierung, wenn wie hier ein und derselbe Zyklus wiederholt durchlaufen wird.



a)
b)
c)

Fig. 9a. Negativer Effekt mit überlagertem positiven Effekt (Fe) Rechtstorsion.

a)
b)

Fig. 9b. Negativer Effekt mit überlagertem positiven Effekt (Ni) Linkstorsion.

Der hier gefundene Sachverhalt bedeutet offenbar folgendes: In den Intervallen von 2—3 und 3—4 treten *gleichzeitig* reversible und irreversible Vorgänge auf, deren jeweilige Größe aus dem negativen bzw. positiven Effekt im Oszillogramm zu erkennen ist. Der Abstand von der horizontal registrierten Nullinie bis zur eingezeichneten Linie ergibt den Betrag des negativen, der von der eingezeichneten Linie bis zur registrierten Kurve des Matteucci-Effektes den Betrag des jeweiligen positiven Effektes.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) wurde der negative Effekt folgendermaßen gedeutet: Bei der Drehung der durch die Torsion geordneten Elementarmomente erfolgt eine Induktion auf den Draht selbst, die der von den Umklapprozessen herrührenden Induktion (positiver, bisher bekannter Matteucci-Effekt) entgegengesetzt gerichtet ist. Diese Deutung folgte aus der Betrachtung eines einzelnen Elementarmomentes bei Änderung des äußeren Feldes. Aus dieser Vorstellung versteht man das hier gefundene Verhalten, daß gleichzeitig Dreh- und Sprungprozesse auftreten. Bei Änderung des äußeren Feldes führt jedes einzelne Elementarmoment vor

[1]) H. Ostermann u. F. v. Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 640, 1932; sowie W. Schütz, ebenda, S. 697.

und nach dem sehr kurz dauernden Sprungprozeß Drehungen aus. Da die verschiedenen Momente bei mechanisch weichen Materialien mit einer kontinuierlich verlaufenden Magnetisierungsschleife verschiedene Ruhelagen haben, so sind diese bei gleichem äußeren Feld verschiedenen Drehmomenten unterworfen, und erreichen daher die Grenzlage der Stabilität, bei welcher der Sprung ausgelöst wird, bei verschiedenen Feldern. Man hat somit dauernd reversible Änderungen, denen die kurz dauernden Umklappvorgänge der verschiedenen Bereiche überlagert sind.

Übergang von Versuch c) zu Versuch b). Verkleinert man im Versuch c) das Wechselfeld und behält das konstante Feld bei, oder vergrößert man das konstante Feld und behält die Amplitude des Wechselfeldes bei, so nähert man sich dem Typus von Versuch b). Der überlagerte Ausschlag des positiven Effektes wird kleiner und verschwindet bei *dem* Wert des Feldes, bei dem auf der statischen Kurve die Irreversibilität merklich verschwindet.

§ 4. Abhängigkeit von der Größe der Torsion.

Verschieden dicke Drähte des gleichen Materials werden ausgeglüht und tordiert. Bei einer bestimmten Torsion zeigt der positive Matteucci-Effekt bei Nickel Sättigung[1]) (Fig. 10). Für einen nicht geglühten Draht

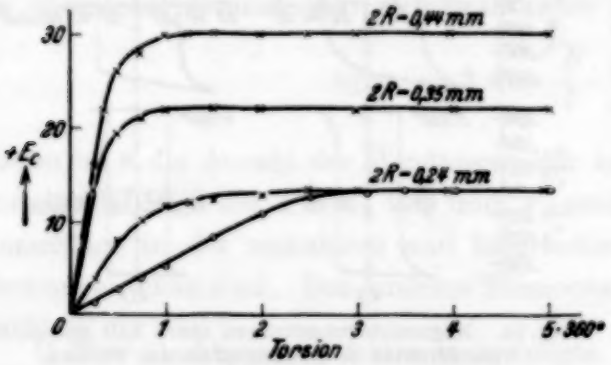


Fig. 10. Positiver Effekt in Abhängigkeit der Torsion (Ni) für Drähte verschiedenen Durchmessers.

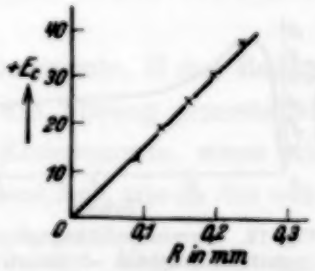


Fig. 11. Sättigungswerte des positiven Effektes von Fig. 10 in Abhängigkeit des Radius.

von gleichem Radius wird derselbe Sättigungswert erst bei größerer Torsion erreicht (Fig. 10, Kurvenpunkte: ○○). Die Erreichung dieses Sättigungswertes fällt zusammen mit dem Auftreten der Rechteckschleife. Die gefundenen Sättigungswerte zeigen lineare Abhängigkeit (Fig. 11) vom Radius

[1]) Bei Eisen erreicht der Effekt ein Maximum und zeigt im weiteren Verlauf ein kompliziertes Verhalten, das noch einer weiteren Untersuchung bedarf.

der Probe, die nach der Auffassung des Effektes als Induktion[1]) einer zirkularen Komponente zu erwarten war.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des negativen Effektes von der Torsion wurde wieder einem konstanten vormagnetisierendem Feld ein Wechselfeld überlagert. Der so gemessene Effekt ist im Oszillogramm von Fig. 12 wiedergegeben. Fig. 13 stellt eine quantitative Auswertung einer solchen Beobachtung dar. Die untersuchte Probe ist die des Versuchs von Fig. 10 über den positiven Effekt ($2R = 0{,}35$ mm). Der negative Effekt erreicht ein Maximum und sinkt, während der positive Effekt noch wenig ansteigt, wieder ab. Dieses Verhalten kann aus der Überlagerung zweier Wirkungen der Torsion erklärt werden:

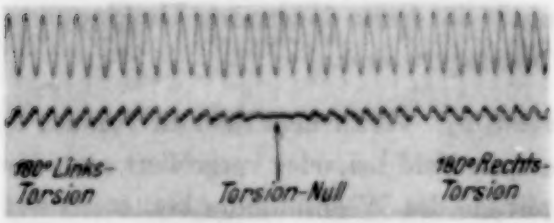


Fig. 12. Torsionsabhängigkeit des negativen Effektes (Ni).

1. Die nach Ausweis des positiven Effektes zunehmende zirkulare Ordnung, durch die der Anstieg des negativen Effektes bewirkt wird.

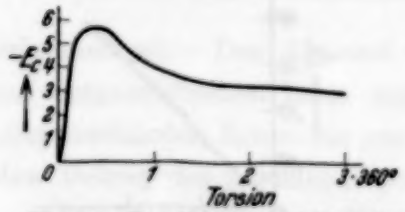


Fig. 13. Torsionsabhängigkeit des negativen Effektes — quantitative Auswertung (Ni).

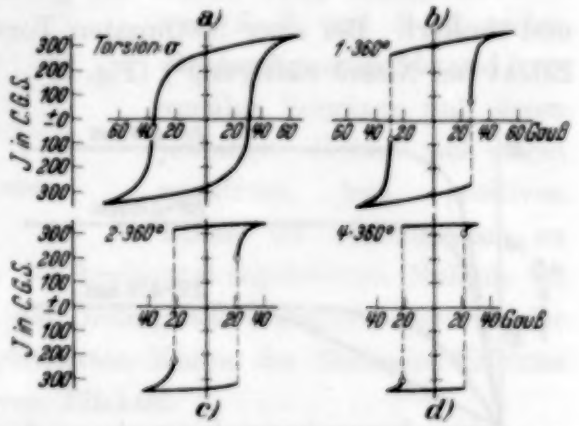


Fig. 14. Magnetisierungskurven eines kalt gereckten Nickeldrahtes in Abhängigkeit der Torsion.

2. Eine Vergrößerung der Direktionskraft, die das einzelne Elementarmoment an seine Ruhelage bindet, d. h. Verkleinerung der Drehsuszeptibilität (Absinken des negativen Effektes). Dieser Einfluß macht sich erst dann bemerkbar, wenn die höchst erreichbare Ordnung — erkenntlich an der Sättigung des positiven Effektes — im wesentlichen erreicht ist.

[1]) Die hiernach ferner zu erwartende lineare Abhängigkeit von der Länge l wurde mit einem festen und einem verschiebbaren Quecksilbernapf nachgewiesen.

Die Vergrößerung der Direktionskraft ist auch in den den Drehungen zugeordneten Teilen der longitudinalen Magnetisierungskurve zu erkennen: In den Magnetisierungskurven von Fig. 14 nimmt im Bereich von $H = 0$ bis $H = +10$ Gauß[1]) die Steigung, also die Drehsuszeptibilität mit der Torsion ab. In Fig. 15 ist die Suszeptibilität dieses Intervalls als Funktion der Torsion dargestellt. Ein Vergleich von Fig. 15 mit Fig. 13 läßt erkennen, daß die Suszeptibilität für die Drehprozesse bei kleinen Feldstärken (Fig. 15) als auch für die bei großen Feldstärken (Fig. 13) mit wachsender Torsion in gleicher Weise abnimmt.

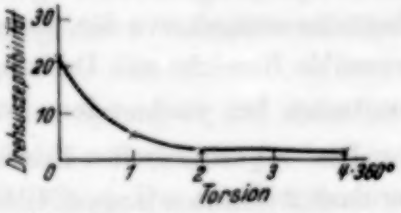


Fig. 15. Drehsuszeptibilität in Abhängigkeit der Torsion.

§ 5. Winkelbestimmung der Lage der Elementarmomente.

Die für Nickel gefundene Sättigung des positiven Effektes läßt auf eine Einstellung der Elementarmomente schließen. Bei einem kalt gezogenen Nickeldraht findet man, wenn diese Einstellung erreicht ist, ein gleichzeitiges Umklappen aller Elementarmomente (Rechteckschleife)[2]). Für diesen Fall wurde folgender Ausdruck für den Winkel φ_0 gefunden[1]), den die Elementarmomente mit der Drahtachse bilden:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = 3\pi n \cdot \frac{R}{l} \cdot \frac{A_c}{A_l}.$$

Hierin ist n die Anzahl der Windungen der Induktionsspule, R der Radius und l die Länge der Probe. A_c und A_l sind die am Sprung gemessenen Ausschläge in der zirkularen und longitudinalen Komponente, wenn die Drehungen klein sind. Das einzelne Elementarmoment hat, wie in der vor-

---

[1]) Eine Barkhausen-Effektmessung zeigte, daß in den Magnetisierungskurven der Fig. 14a bis d in dem Intervall von 0 bis + 10 Gauß keine Sprünge auftreten; man hat also nur Drehprozesse. — [2]) Daß der Sättigungswert bei weichem Nickel derselbe wie bei hartem ist, läßt vermuten, daß auch hier die Einstellung (φ_0) der Elementarmomente dieselbe ist. Daß diese trotzdem nicht gleichzeitig umspringen, zeigt, daß die Bedingung der gleichen Einstellung aller Elementarmomente offenbar nicht genügt, um die Rechteckschleife entstehen zu lassen. Eine röntgenographische Untersuchung, die ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Glocker verdanke, dem ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte, ergab, daß ein kalt gereckter Nickeldraht gegenüber einem geglühten eine ausgeprägte Faserstruktur aufweist (100 und 110 parallel zur Zugrichtung). Die Faserstruktur scheint hiernach von Wichtigkeit für die Entstehung der Rechteckschleife zu sein.

läufigen Mitteilung dargelegt wurde, eine Magnetisierungskurve wie Fig. 16. Hat man, wie aus den Sättigungsdiagrammen von Fig. 10 folgt, durch Torsion eine Ordnung der Elementarmomente hergestellt, so gilt diese Magnetisierungskurve für das ganze Material. In dieser sind Δ_0' und Δ_0^2, reversible Bereiche mit Drehungen; Δ_1^2 stellt den Sprungprozeß dar; von 2 aus treten bei wachsendem Feld wiederum Drehprozesse auf.

Fig. 16. Idealisierte Rechteckschleife.

Die experimentelle Kurve (Fig. 17) gehört zu einem Nickeldraht, der nach 2 Minuten langem Glühen auf Rotglut kalt gereckt wurde (Sprung = 640; Restbereich = 34 CGS). Diese unterscheidet sich von der theoretischen nur dadurch, daß zwei kleine „Restbereiche" 2*—3 hinzugekommen sind, deren physikalische Bedeutung folgende ist:

Nach dem großen Sprung 1—2* klappen einzelne Elementarmomente erst bei größeren Feldstärken um. Dies folgt aus Barkhausen-Effektmessungen und aus der in Fig. 18 dargestellten zirkularen Magnetisierungskurve, die dadurch gewonnen wird, daß die an den Enden des Drahtes auftretende EMK als Funktion von H gemessen wird. Den Restbereichen ist, wie Fig. 18 zeigt, ein positiver Effekt zugeordnet. Wie schon mitgeteilt wurde[1]), kommt diesen nachklappenden Momenten ein kleineres φ_0 zu.

Die experimentelle Kurve mit den Restbereichen zeigt gegenüber der idealisierten Kurve keinen prinzipiellen Unterschied: Wäre die Ordnung

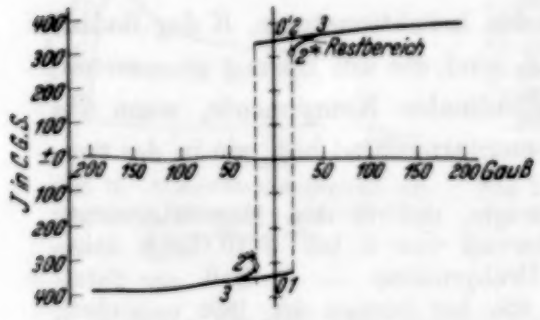


Fig. 17. Rechteckschleife — longitudinale Magnetisierung.

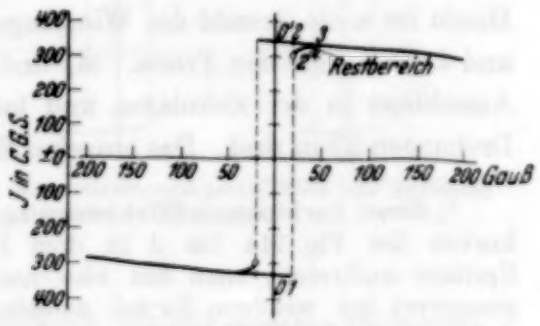


Fig. 18. Rechteckschleife — zirkulare Magnetisierung.

der Momente eine vollkommene, so würde man beim Sprungprozeß den in Fig. 16 konstruierten Punkt 2 erhalten. Die Magnetisierungsänderungen Δ_0^1 und auf der rückläufigen Kurve Δ_0^2, rühren bei der experimentellen Recht-

[1]) H. Ostermann u. F. v. Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 640, 1932, sowie W. Schütz, ebenda, S. 697.

eckschleife allein von Drehprozessen her: ihnen entspricht nämlich ein negativer Effekt in der zirkularen Kurve. Nachdem alle Momente umgeklappt sind (Punkt 3), treten in Richtung der Sättigungslage Drehprozesse auf, denn die zirkulare Magnetisierungskurve weist hier wiederum einen negativen Effekt auf.

Zur Bestimmung des Winkels φ_0 wird der Sprung J_s auf einer Seite der Magnetisierungskurve einmal in der zirkularen und dann in der longitudinalen Komponente gemessen (siehe S. 49). Da die longitudinale und zirkulare Komponente nacheinander mit dem ballistischen Galvanometer gemessen werden, so muß nach jeder Feldänderung die ganze Magnetisierungskurve durchlaufen werden. Faktoren, die die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen, müssen deshalb berücksichtigt werden. Es sind dies die unmittelbar vorhergehende Aussteuerung und die Temperatur.

Die Abhängigkeit von der Aussteuerung wurde zuerst von Preisach beobachtet und ist bereits von Ewing und letzthin von Sixtus und Tonks aufgeklärt worden. Sind einige Momente auf der einen Seite der Magnetisierungskurve nicht umgeklappt, so wirken diese auf der anderen Seite wie ein zusätzliches Feld, das die Fortpflanzung des Umklappprozesses anregt, wodurch das kritische Feld H_s und die Sprunggröße J_s verkleinert werden. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 19 veranschaulicht: Die Magnetisierungskurve wird auf der positiven Seite nur bis a ausgesteuert, wodurch *die* Elementarmomente, die von a bis 3 umklappen würden, zurückbleiben. Man findet dann auf der negativen Seite einen kleineren Sprung J_s' bei einem ebenfalls kleineren H_s'.

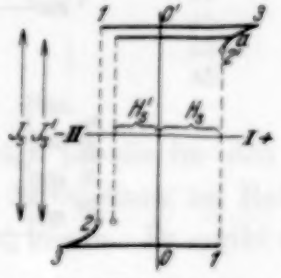


Fig. 19. Einfluß des aussteuernden Feldes H_a bei Rechteckschleifen.

Der Versuch wurde wiederholt und so ausgeführt, daß das kritische Feld H_s und die Sprunggröße J_s auf der einen Seite der Magnetisierungskurve in Abhängigkeit von der unmittelbar vorhergehenden Aussteuerung H_a auf der anderen Seite gemessen wurden (Fig. 20). Die Kurven zeigen, entsprechend dem Ergebnis früherer Beobachter, zunächst einen Anstieg mit wachsenden H_a; von einem bestimmten H_a an, bei welchem nämlich alle Momente umgeklappt sind, tritt mit weiter steigendem H_a keine Änderung von H_s mehr ein. Die hier gefundenen Kurven zeigen aber, daß sich diese „Sättigung" über ein nur kleines Feldstärkenintervall erstreckt und eine neue bisher unbekannte Erscheinung auftritt, durch die H_s und J_s wieder verkleinert werden und in ihrer Größe stark streuen. H_s ist, wie die Diagramme zeigen, noch wesentlich empfindlicher auf diese Störung als J_s.

Die hier beobachtete Verkleinerung des Startfeldes H_s und der Sprunggröße J_s oberhalb eines bestimmten Wertes (H_{max} in Fig. 20) des aussteuernden Feldes scheint von einer mechanischen Störung im Material herzurühren: Der Wert H_{max} liegt in der dementsprechenden zirkularen Magnetisierungskurve (Fig. 18) gerade dort, wo die Drehprozesse (negativer Effekt) anfangen, stark zu überwiegen. Diese sind aber von einer Magnetostriktion begleitet, d. h. es tritt eine mechanische Zustandsänderung im Material ein. Diese Erklärung wird durch folgenden Tatbestand bekräftigt: Die Kurve H_s als Funktion von H_a ist nur bis zum Wert $H_a = H_{max}$ reversibel. Ist der Grenzwert H_{max} einmal überschritten, so erhält man auf der

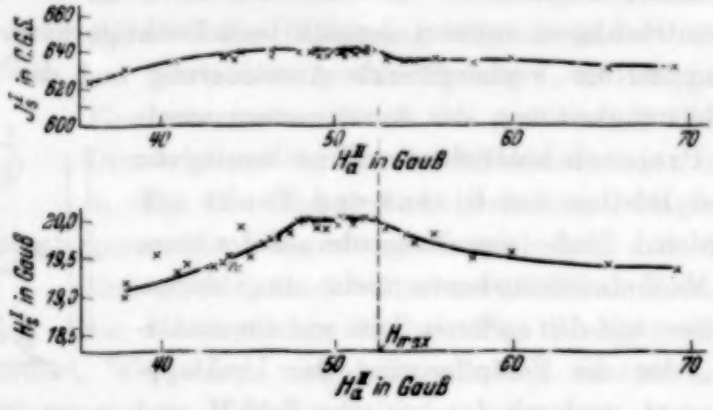


Fig. 20. Sprunggröße J_s und kritisches Feld H_s auf der einen Seite der Magnetisierungskurve in Abhängigkeit von der unmittelbar vorhergehenden Aussteuerung H_a auf der anderen Seite der Magnetisierungskurve.

rückläufigen Kurve im ganzen Bereich stark streuende Werte. Das „Sättigungsintervall" ist nicht mehr reproduzierbar und kann erst durch Detorsion und neue Torsion wiedergewonnen werden.

Reproduzierbarkeit der Sprunggröße ist auf Grund dieser Beobachtung nur dann gewährleistet, wenn das maximale Feld so gewählt wird, daß es in das gefundene Sättigungsintervall von J_s fällt. Die in diesem Intervall erreichte Reproduzierbarkeit für J_s beträgt 1%.

Eine Untersuchung von J_s als Funktion der Temperatur zeigte, daß eine merkliche Änderung des *Gesamt*betrages der Sprungprozesse (Sprung + Restbereich) in der Umgebung der Zimmertemperatur nicht zu bemerken ist. Die Verteilung der Umklappprozesse auf Sprung und Restbereich ist dagegen stark temperaturabhängig. So änderte sich J_s (640 CGS) um etwa 1 CGS/Grad. Die Änderung von H_s (22 Gauß) ist von der Größenordnung $^1/_{20}$ Gauß/Grad. Die hiernach für die Winkelbestimmung erforderliche Temperaturkonstanz wurde durch eine Wasserkühlung erreicht.

Die EMK des Matteucci-Effektes wurde über eine Länge von 5 cm, die im Bereich völlig homogener Magnetisierung lagen, mit zwei Quecksilbernäpfen abgenommen, während die Enden der Probe weit aus der Magnetisierungsspule herausragten, um „Anregungskeime" nach Sixtus und Tonks zu vermeiden. Die Messungen sind für Proben verschiedenen Durchmessers ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Tangens des Winkels ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit gleich 1, d. h. $\varphi_0 = 45^0$.

Tabelle 1.

$2R$ in mm	$\operatorname{tg}\varphi_0$	J_s in CGS	Restbereich in CGS
0,475	1,02	642	32
0,402	1,006	638	27
0,333	1,005	620	45
0,250	1,005	612	43
0,180	0,980	615	45

Die Reproduzierbarkeit von A und A_1 beträgt jeweils für den gemittelten Wert einer Meßreihe $^1/_2$%. Die größte Abweichung im Radius der Probe beträgt etwa 2%. Die Länge ist auf 1% genau. Es ergibt sich somit ein Gesamtfehler von etwa 4%.

§ 6. Über den Torsion-Nulleffekt.

Bei Besprechung des Oszillogramms Fig. 2, das die Änderung des Matteucci-Effektes mit der Torsion darstellt, war auf eine auffällige Erscheinung hingewiesen worden, die beim Übergang von Rechts- zu Linkstorsion auftrat und in zwei entgegengesetzt gerichteten gleich großen Ausschlägen bestand. Man sollte zunächst annehmen, daß dies der Punkt der „Torsion Null" sei. Er ist jedoch nicht identisch mit dem mechanischen Torsion Null. Stellt man nämlich diese ein, so findet man bei einer Probe, die vorher Torsionsbeanspruchungen ausgesetzt war, einen einseitigen, normalen Matteucci-Effekt.

Der Effekt wurde zunächst an geglühten Drähten untersucht. Variiert man die Torsion um einige Grad nach rechts und links, so beobachtet man den Vorzeichenwechsel des Matteucci-Effektes beim Übergang von einem zum anderen Torsionssinn. Bei diesem Übergang ist im Oszillographen nichts zu beobachten, d. h. der „Torsion-Nulleffekt" verschwindet. Erst durch sehr große Verstärkung konnte ein allerdings auch nur sehr kleiner Effekt festgestellt werden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß, wenn man einen geglühten Draht, ohne ihn in die Torsionsvorrichtung zu bringen, sorg-

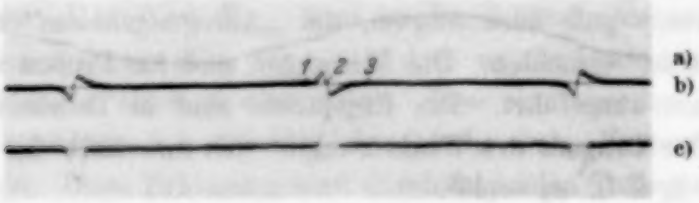


Fig. 21. „Torsion-Null"-Effekt nach vorhergehender unelastischer Rechtstorsion (Fe).

fältig in die Magnetisierungsspule hereinschiebt und die Enden mit der Oszillographenschleife verbindet, stets ein Matteucci-Effekt auftritt. D. h.

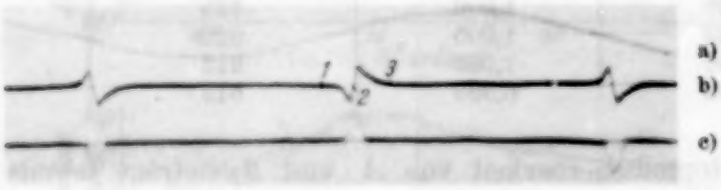


Fig. 22. „Torsion-Null"-Effekt nach vorhergehender unelastischer Linkstorsion (Fe).

ohne Torsionsregulierung ist es nicht möglich, jede, wenn auch noch so kleine Torsionsspannung zu vermeiden.

Der geglühte Draht wurde nun um 720° rechts tordiert; beim Zurückgehen mit dem Torsionskopf war die mechanische Torsion Null um 180° nach rechts gegen den Anfangszustand verschoben (unelastische Torsion). Im Oszillogramm wird jetzt ein einseitiger Matteucci-Effekt beobachtet. Sucht man nun den Übergang von einem zum anderen Torsionssinn auf, so findet man das im Oszillogramm Fig. 21 gezeigte Bild. Durch Ausglühen wird der Effekt wieder zum Verschwinden gebracht. Führt man denselben Versuch der unelastischen Torsion für entgegengesetzten Torsionssinn (in diesem Fall Linkstorsion) aus, so erhält man Oszillogramm Fig. 22. Der Charakter des Kurvenverlaufs ist in beiden Oszillogrammen derselbe, jedoch ist das Vorzeichen des Effektes von dem Vorzeichen der vorhergehenden unelastischen Torsion

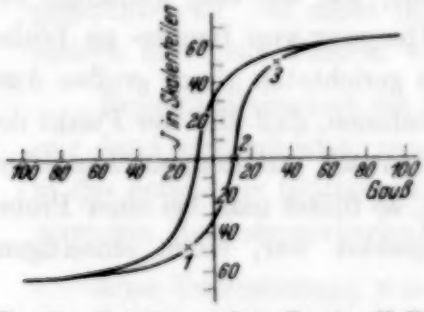


Fig. 23. Zuordnung des „Torsion-Null"-Effektes zur Magnetisierungskurve (Fe) — entsprechende Punkte im Oszillogramm und in der Magnetisierungskurve sind mit gleichen Zahlen bezeichnet.

abhängig. Die Zuordnung des Effektes von Oszillogramm Fig. 20 zur Magnetisierungskurve (Fig. 23) zeigt, daß die beiden entgegengesetzt gerichteten elektromotorischen Kräfte dem steilen Teil der Magnetisierungskurve zugeordnet sind. Es handelt sich hier offenbar um gleich große Restbeträge von rechts- bzw. linkszirkular orientierten Bereichen. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung ist jedoch bisher nicht möglich.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, möchte ich für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Den Herren Prof. Dr. W. Schütz und Dr. H. Buchner habe ich für manche wertvolle Diskussion zu danken.

Für die anfängliche leihweise Überlassung eines Oszillographen von dem Telegraphen-technischen Reichsamt zu München sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Baumgartner herzlichst gedankt. Die weitere Durchführung der Arbeit wurde durch einen Oszillographen, den die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, ermöglicht.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Über unsymmetrische Rechteckschleifen bei zirkularer Magnetisierung.

Von **F. v. Schmoller** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

Durch Torsion erhaltene Rechteckschleifen von Nickel weisen bei zirkularer Magnetisierung eine horizontale Verschiebung auf: Auf den unter 45° zur Drahtachse geneigten Magnetisierungsvektor wirken bei verschiedenem Vorzeichen des longitudinalen, aber gleichem Vorzeichen des zirkularen Feldes verschiedene Drehmomente. Ferner wird eine Veränderung der großen Barkhausen-Sprünge beobachtet.

Bei Durchgang von Gleichstrom (zirkulare Magnetisierung) durch Rechteckschleifenproben von Nickel, welche durch Torsion hergestellt sind, werden unsymmetrische Magnetisierungskurven beobachtet, worauf schon kürzlich[1]) hingewiesen wurde. Diese Unsymmetrie besteht darin, daß eine Verschiebung der Magnetisierungskurve parallel zur J-Achse auftritt und daß die Höhe der großen Barkhausensprünge verändert wird.

Solche Magnetisierungskurven sind inzwischen auch von Sixtus und Tonks[2]) bei großen Barkhausensprüngen von tordierten Fe–Ni-Legierungen, die einer zirkularen Magnetisierung unterworfen sind, beobachtet worden.

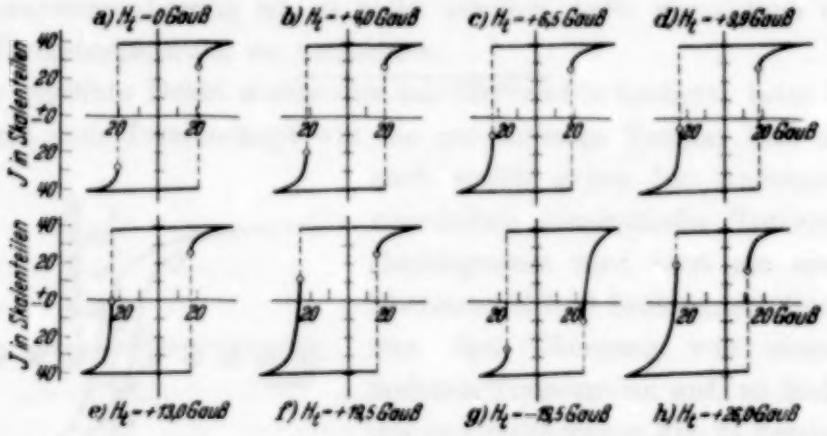


Fig. 1. Rechteckschleifen von Nickel (0,3 mm Durchmesser) bei zirkularer Magnetisierung; H_t = zirkulares Feld an der Drahtoberfläche in Gauß.

Fig. 1 zeigt die Magnetisierungskurven eines kalt gezogenen Nickeldrahtes bei 4×360^0 Torsion für verschiedene zirkulare Felder H_t[3]). Hierbei ist H_t das zirkulare Feld auf der Oberfläche des Drahtes.

[1]) H. Ostermann u. F. v. Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 690, 1932. — [2]) K. J. Sixtus u. L. Tonks, Phys. Rev. (2) **43**, 70, 1933. — [3]) Im Anschluß an Sixtus und Tonks sei im folgenden ein zirkulares Feld = transversales Feld mit H_t bezeichnet.

Die Verschiebung der Magnetisierungskurve parallel zur H-Achse ist für entgegengesetzte Vorzeichen von H_t entgegengesetzt gleich, wie aus Fig. 1, *f* bzw. *g*, zu ersehen ist. Diese Verschiebung bedeutet eine Veränderung des kritischen Feldes H_s der Rechteckschleife. Bei solchen Nickelrechteckschleifen stellt sich der Magnetisierungsvektor unter 45^0 zur Drahtachse ein[1]). Die Lage des Vektors kann nun immer durch das *Drehmoment* des jeweils wirkenden Feldes charakterisiert werden; somit muß auch das kritische Feld H_s durch das Drehmoment gegeben sein, das von dem Feldvektor H auf den Magnetisierungsvektor μ wirkt. Bezeichnen wir das Drehmoment mit D, so ist: $D = \mu \cdot H \sin \cdot (\mu \cdot H)$.

Ist das zirkulare Feld $H_t = 0$, so ist der Feldvektor allein durch das longitudinale Feld H_l gegeben, und man erhält für jeweils gleiches H_l auf beiden Seiten der Magnetisierungskurve dasselbe Drehmoment (Fig. 2a bzw. 2b), d. h. H_s ist symmetrisch. Wirkt ein konstantes zirkulares

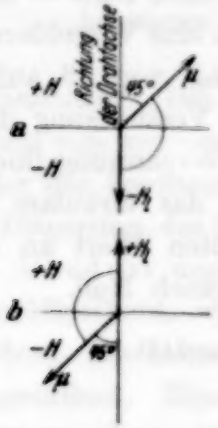


Fig. 2. Vektorielle Darstellung der symmetrischen Rechteckschleife.

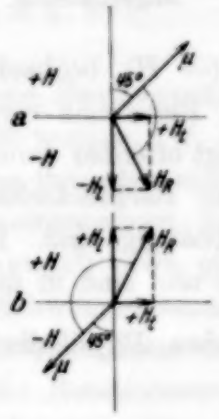


Fig. 3. Vektorielle Darstellung der unsymmetrischen Rechteckschleife durch Überlagerung eines zirkularen Feldes.

Feld $+ H_t$ (Stromdurchgang durch die Probe bei konstanter Stromstärke und gleichbleibender Richtung), so erhält man bei Aufnahme der Magnetisierungskurve durch Änderung des longitudinalen Feldes jeweils einen resultierenden Feldvektor H_R, der sich aus dem zirkularen Feld $+ H_t$ und dem jeweils herrschenden longitudinalen Feld H_l zusammensetzt (Fig. 3.) Durch das zirkulare Feld wird nun das Drehmoment auf der positiven Feldseite wegen der Vergrößerung von $\sin(\mu H)$ vergrößert (Fig. 3a), dagegen auf der negativen Feldseite wegen der Verkleinerung von $\sin(\mu H)$ verkleinert (Fig. 3b). Da nun das kritische Feld H_s umgekehrt proportional dem Drehmoment D ist, wird H_s auf der einen Seite der Magnetisierungs-

[1]) Siehe Anm. 1, sowie F. v. Schmoller vorangehende Arbeit.

kurve kleiner (Fig. 3a) und auf der anderen größer (Fig. 3b). Mit Hilfe dieser vektoriellen Betrachtung läßt sich also die zur H-Achse parallele Verschiebung der Rechteckschleife erklären.

Die Verteilung der Barkhausensprünge auf Sprung und Restbereich (siehe Fig. 17 voranstehender Arbeit) wird infolge des zirkularen Feldes derart geändert, daß das Verhältnis von Sprung zu Restbereich (= Betrag der „nachklappenden Momente") — kurz α genannt — auf *der* Seite, die zu größeren Feldstärken rückt, verkleinert wird, während α auf der anderen Seite nahezu konstant bleibt (Fig. 1). Bei einer anderen Probe (Fig. 4) wurde wieder eine Verkleinerung von α auf der einen Seite — hier $+ H$ —, dagegen eine Vergrößerung auf der anderen ($- H$) beobachtet, wobei der Sprung von 78 auf 94% der doppelten Remanenz vergrößert wurde. Diese Veränderung der Sprunggröße hängt offenbar damit zusammen, daß die Verspannung (hier Torsion), welche die Rechteckschleife verursacht, und das zirkulare Feld vom Radius abhängig sind. Beide haben den größten Wert an der Drahtoberfläche und sind in der Mitte des Drahtes gleich Null.

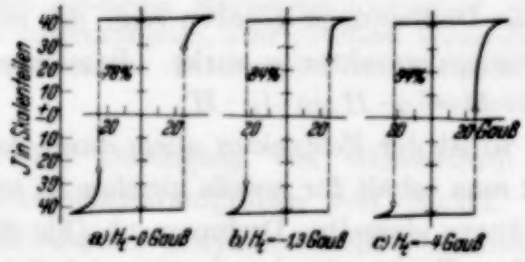


Fig. 4. Vergrößerung des Barkhausensprunges bei Rechteckschleifen durch zirkulare Magnetisierung.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Rotationsstruktur der AlCl-Banden.

Von **W. Holst** in Stockholm.

(Eingegangen am 16. November 1934.)

Es wird die Rotationsanalyse des bei 2610 Å gelegenen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Systems gegeben. Die B_v-Werte betragen $\sim 0{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$, woraus sich ein Kernabstand von $\sim 2{,}3$ Å berechnen läßt. Sechs Banden (9,11), (9,12), (9,13) und (10,14), (10,15), (10,16) werden analysiert. Das früher von Bhaduri und Fowler und von Mahanti gegebene Kantenschema wird von (9,13) bis zu (10,18) erweitert. Eine Prädissoziation wird in $v' = 10$ gefunden und hieraus ergibt sich eine Dissoziationsenergie des oberen Terms $D = 0{,}46 \pm 0{,}01$ Volt. Einige zwischen 3000 und 3500 Å gelegene diffuse Banden werden als Übergänge oberhalb dieser Dissoziationsgrenze gedeutet. Aus der Differenz zwischen den Dissoziationszuständen der beiden Terme wird geschlossen, daß ein AlCl-Molekül im Grundzustand ($^1\Sigma$) in ein Al- und ein Cl-Atom, im angeregten Zustand dagegen in ein Al^+- und ein Cl^--Atom dissoziiert. Die Elektronenaffinität von Cl wird zu $J(Cl^-) = 4{,}45 - 4{,}31$ Volt berechnet. Die Λ-Aufspaltungskonstante q des $^1\Pi$-Terms wird $q = 6 \cdot 10^{-5}$.

§ 1. Einleitung. Das im Ultraviolett gelegene Bandenspektrum von AlCl ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. W. Jevons[1]) hat als erster das Spektrum untersucht, es gelang ihm aber nicht, wegen der kleinen Dispersion, das Spektrum in ein System einzuordnen. In neuester Zeit haben Bhaduri und Fowler[2]) und Mahanti[3]) etwa gleichzeitig Arbeiten veröffentlicht, worin sie vollständige Schwingungsanalysen des Systems geben. Sie haben Übergänge bis zu (9,13) gemessen und in das Schema eingeordnet. Eine Untersuchung über die Rotationsstruktur der Banden aber war ihnen nicht möglich, weil die benutzte Dispersion viel zu klein war, um die Banden aufzulösen (4 Å/mm bei 2800 Å).

Sie haben die folgende Nullinienformel angegeben:

$$\nu_0 = 38\,254{,}0 + [449{,}96\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}37\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}216\,(v' + \tfrac{1}{2})^3] - [481{,}30\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}95\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2].$$

Wie schon in einer früheren Arbeit[4]) erwähnt, war ich auch mit der Analyse dieses Bandenspektrums beschäftigt. Weil die Dispersion und das Auflösungsvermögen des von mir benutzten Spektrographen bedeutend größer ist (0,96 Å/mm), habe ich es für aussichtsreich gehalten, die Rotationsstruktur der Banden näher zu untersuchen.

---

[1]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 174, 1924. — [2]) B. N. Bhaduri u. A. Fowler, ebenda **155**, 321, 1934. — [3]) P. C. Mahanti, ZS. f. Phys. **88**, 550, 1934. — [4]) W. Holst, ebenda **89**, 40, 1934.

§ 2. Experimentelles. Die benutzte Entladungsröhre war aus Quarz hergestellt und hatte eingeschliffene, wassergekühlte Eisen-Wolfram-Elektroden. Das wasserfreie und sublimierte $AlCl_3$ wurde in eine Ansatzröhre gebracht, die von außen durch ein Ölbad bis auf 160 bis 170° C geheizt werden konnte. Die Pumpe war dauernd mit der Entladungsröhre verbunden. Als Pumpenschutz wurde NaOH benutzt.

Die Entladungsröhre wurde mit 5000 Volt und 1 Amp. Wechselstrom (sekundär) gespeist (5 kW). Das Spektrum war sehr intensiv und nach 2 Stunden sind auch die schwächsten Banden [bis zu (10,16)] in zweiter Ordnung des 6,5 m-Konkavgitters erhalten worden. Für Kantenmessungen sind Aufnahmen in erster Ordnung des Gitters und in einem Hilger C-Quarzspektrographen benutzt worden.

§ 3. Struktur des Spektrums. Das Spektrum erstreckt sich von 2500 bis zu 3000 Å und besteht aus dichten, nach Rot abschattierten Banden. Sowohl Bhaduri und Fowler wie Mahanti haben das System nur bis zu (9,13) verfolgen können. Dank der großen Intensität der Leuchtquelle aber habe ich die Banden bis zu (10,18) photographieren können. Diese letzten Banden sind insbesondere interessant, weil der obere Term bei $v' = 10$ ein markiertes Abbrechen aufzeigt. Ich habe dies Abbrechen in den vier Banden (10,14), (10,15), 10,16) und (10,17) beobachten können, die Bande (10,18) war aber zu schwach und von einem starken Kontinuum überlagert.

Das Molekül AlCl ist ein schweres Molekül und hat ein großes Trägheitsmoment ($J = 138{,}5 \cdot 10^{-40}$). Die Rotationsstruktur der Banden ist daher sehr dicht. Weil weiter die Banden einander stark überlagern, war es unmöglich, auch bei großer Dispersion die Banden in der Nähe von der Nullage aufzulösen. Ich habe mich daher auf die höheren Schwingungsübergänge konzentrieren müssen und habe alles in allem die sechs Banden (9,11), (9,12), (9,13), (10,14), (10,15) und (10,16) analysiert.

§ 4. Die Rotationsstruktur. Die Banden sind nach Rot abschattiert und bilden eine R-Kante, die eine dichte Anhäufung der R-Linien bedingt. Nur die P- und Q-Zweige der Banden können daher gemessen werden. Für ein so schweres Molekül wie AlCl mit B_v-Werten von etwa 0,2 cm^{-1} ist zu erwarten, daß die Λ-Aufspaltung von verschwindender Größe ist.

In Übereinstimmung hiermit ist nun auch eine äußerst kleine Aufspaltung gefunden. Für die drei Banden (10,14), (10,15) und (10,16), deren Zweige abgebrochen sind, stimmen die Kombinationsdifferenzen zwischen den letzten P-, Q- und R-Linien innerhalb der Meßfehler fast überein. Die R (33)-Linie ist für diese Banden bei dem markierten Abbrechen der

dichten R-Zweige gemessen, die Meßgenauigkeit wird daher nicht so groß wie für P (35) und Q (34). Wie zu ersehen ist, sind aber die Differenzen R (33) bis Q (34) für die drei Banden sämtlich ein wenig kleiner als Q (34)

$(v'\ v'')$	(10, 14)	(10, 15)	(10, 16)
$Q(34) - P(35)$	14,96	14,94	14,64
$R(33) - Q(34)$	14,73	14,67	14,55

bis P (35). Dies kann vielleicht von einer äußerst schwachen l-Entkoppelung herrühren. In dem Falle aber ist die Λ-Aufspaltung von verschwindender Größe. Unter dieser Voraussetzung wird die Aufspaltungskonstante $q = 6 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Aufspaltung wird nicht störend auf die Analyse einwirken, und die Terme der Banden können aus den P- und Q-Zweigen gefunden werden. Für die abgebrochenen Banden (10,14), (10,15) und (10,16) ist dies Abbrechen der Serien für die relative Numerierung der Linien benutzt worden, und wie aus den Tabellen zu ersehen ist, stimmen die Differenzen $F(j+1) - F(j)$ für $v' = 10$ in den drei Banden überein.

Aus der Rotationsformel eines zweiatomigen Moleküls wird gefunden $F = F(j+1) - F(j) = 2B_v(j+1)$, wenn die Konstanten $D_v, F_v, \ldots$ Null sind, und ΔF, graphisch gegen v aufgetragen, wird durch eine gerade Linie dargestellt. Diese Gleichung muß sowohl für $F'(j+1) - F'(j)$ als auch für $F''(j+1) - F''(j)$ stimmen, und hieraus wird die Konstante B_v sowie die exakte Numerierung der Linien (j) erhalten. Diese Gleichung ist auch für die Numerierung der Serien in den Banden (9,11), (9,12) und (9,13) benutzt worden. Die Linien sowie die Differenzen $F(j+1) - F(j)$ sind in den Tabellen aufgeführt. Die folgenden B_v-Werte wurden erhalten, welche einem Kernabstand von $r = \sim 2{,}3$ Å entsprechen.

v	9	10	11	12	13	14	15	16
B'_v	0,195	0,202						
B''_v			0,219	0,217	0,215	0,213	0,212	0,209

§ 5. Dissoziationsgrenze der beiden Terme. Für den unteren Term verlaufen die ω_v-Werte nahezu linear mit v''. Eine Extrapolation bis zu $\omega_v = 0$ ist folglich gestattet, und aus den Werten von Bhaduri und Fowler und von Mahanti wird im Mittel der Wert der Dissoziationsenergie $D'' = 3{,}65$ Volt gefunden. (Mahanti hat 3,76 Volt angegeben.) Für den oberen Term hat Mahanti nach der Extrapolationsmethode von Rydberg den Wert $D' = 0{,}6$ Volt berechnet. Aus der Grenze

der Prädissoziation wird hier aber $D' = 0{,}46 \pm 0{,}01$ Volt gefunden. Die Diskrepanz zwischen diesen zwei Werten kann in der folgenden Weise erklärt werden. Entweder wird die Dissoziationsgrenze des oberen Termes ($^1\Pi$) durch eine Potentialschwelle von etwa 1100 cm^{-1} überschritten. Die von Mahanti berechnete Dissoziationsgrenze entspricht dann dem Maximum dieser Schwelle, während die von mir gefundene Grenze 0,46 Volt der reellen Dissoziationsgrenze entspricht. Ein solcher Kurvenverlauf ist früher von Hulthén und Rydberg[1]) für den $^1\Pi$-Term bei AlH gefunden. Oder aber es wird der obere Term ($^1\Pi$) von einem repulsiven Term überschnitten, der dann die Prädissoziation bewirkt. Dieser repulsive Term kann vielleicht denselben Dissoziationszustand wie der untere Term ($^1\Sigma$) haben. Der von Mahanti gefundene Wert 0,6 Volt der Dissoziationsgrenze entspricht in dem Falle der reellen Dissoziationsenergie.

Für die beiden Alternativen wird die Differenz der Dissoziationszustände der beiden ($^1\Pi$)- und ($^1\Sigma$-)Terme $\Delta D = 1{,}51$ und 1,65 Volt. Diese Dissoziationszustände lassen sich aber weder dem neutralen Al- noch dem Cl-Atom zuordnen. Für das Al-Atom ist die Differenz $^2S - {}^2P = 3{,}1$ Volt und für das Cl-Atom die entsprechende Differenz 8,7 Volt. Dagegen kann der Dissoziationsprozeß in folgender Weise vorgestellt werden. Der Grundzustand ($^1\Sigma$) des AlCl-Moleküls dissoziiert in ein normales Al-Atom und ein normales Cl-Atom. Der angeregte Zustand ($^1\Pi$) aber dissoziiert in ein ionisiertes Al-Atom Al^+ und ein negatives Cl-Atom Cl^-.

Tabelle der Bandenlinien (9,11).

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
15	2726,651	36664,19				
16	26,716	63,31				
17	26,780	62,45				
18	26,872	61,23				
19	26,958	60,06				
20	27,038	58,99				
21	27,118	57,91				
22	27,196	56,86				
23	27,304	55,41				
24	27,386	54,31				
25	27,470	53,18				
26	—	—				
27	27,653	50,72			11,76	
28	27,747	49,46	2726,872	36661,22	11,72	12,99
29	27,653	48,23	26 974	59,95	12,17	13,13
30	27,943	46,82	27,038	58,99	12,35	13,43

[1]) E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933.

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
31	2728,037	36 645,56	2727,118	36 657,91	12,83	13,88
32	28,151	44,03	27,196	56,86	13,55	14,42
33	28,269	42,44	27,261	55,99	13,90	14,97
34	28,375	41,02	27,340	54,92	14,03	15,30
35	28,479	39,62	27,435	53,65	14,60	15,61
36	28,597	38,04	27,510	52,64	15,03	16,20
37	28,716	36,44	27,598	51,47	15,27	16,62
38	28,835	34,85	27,698	50,12	15,70	17,01
39	28,964	33,11	27,885	48,81	16,23	17,43
40	29,093	31,38	27,885	47,61	16,64	18,01
41	29,226	29,60	27,986	46,24	17,05	18,40
42	29,357	27,84	28,087	44,89	17,55	18,97
43	29,500	25,92	28,193	43,47	17,55	19,42
44	29,626	24,05	28,302	42,00	18,21	19,75
45	29,773	22,25	28,417	40,46	18,69	20,32
46	29,931	20,14	28,538	38,83	19,04	20,57
47	30,071	18,26	28,652	37,30	19,55	21,13
48	30,227	16,17	28,770	35,72	20,00	21,70
49	30,387	14,02	28,897	34,02	20,20	22,02
50	30,538	12,00	29,032	32,20	20,70	22,34
51	30,698	09,86	29,154	30,56	—	—
52	—	—	29,294	28,70	21,43	23,27
53	31,028	05,43	29,430	26,86	21,88	23,87
54	31,210	02,99	29,578	24,87	22,34	24,25
55	31,392	00,62	29,721	22,96	22,87	24,90
56	31,581	36598,06	29,872	20,93	23,16	25,18
57	31,751	95,75	30,022	18,91	23,47	25,63
58	31,934	93,28	30,184	16,75	23,79	26,01
59	32,117	90,74	30,349	14,53	—	26,49
60	32,324	88,04				
61	32,525	85,38				
62	32,729	82,65				

Tabelle der Bandenlinien (9,12).

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
23	2759,929	36222,12				
24	60,012	21,04				
25	60,090	20,01				
26	60,186	18,76				
27	60,268	17,67			11,46	
28	60,360	16,46	2759,488	36227,92	11,75	12,66
29	60,452	15,26	59,557	27,01	12,15	13,04
30	60,551	13,97	59,625	26,12	12,70	13,41
31	60,647	12,71	59,679	25,41	13,08	14,11
32	60,755	11,30	59,757	24,38	13,70	14,46
33	60,860	09,92	59,816	23,61	—	—
34	—	—	59,900	22,51	14,22	15,31
35	61,067	07,20	59,983	21,42	14,59	15,62

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
36	2761,174	36 205,80	2760,061	36 220,39	14,98	16,15
37	61,293	04,24	60,150	19,22	15,39	16,39
38	61,401	02,83	60,227	18,22	15,94	17,11
39	61,532	01,11	60,316	17,05	16,49	17,60
40	61,659	36 199,45	60,401	15,94	16,62	17,96
41	61,771	97,98	60,503	14,60	—	—
42	—	—	60,602	13,30	17,66	18,80
43	62,036	94,50	60,697	12,16	17,83	19,36
44	62,166	92,80	60,806	10,63	18,26	19,61
45	62,302	91,02	60,909	09,28	18,85	20,23
46	62,448	89,05	61,014	07,90	18,94	20,42
47	62,572	87,48	61,127	06,42	19,42	20,88
48	62,720	85,54	61,238	04,96	19,82	21,35
49	62,867	83,61	61,355	03,43	20,39	21,99
50	63,026	81,44	61,478	01,83	20,78	22,39
51	63,186	79,44	61,596	00,22	21,21	22,84
52	63,343	77,38	61,723	36 198,58	21,60	23,26
53	63,500	75,33	61,851	96,93	21,90	23,73
54	63,663	73,20	61,991	95,10	22,26	24,09
55	63,830	71,01	62,130	93,26	22,70	24,55
56	64,005	68,72	62,271	91,42	23,14	24,95
57	64,178	66,47	62,409	89,61	23,55	25,42
58	64,351	64,19	62,552	87,74	23,81	26,01
59	64,539	61,73	62,720	85,54	24,18	26,11
60	64,715	59,43	62,867	83,61	24,65	26,82
61	64,917	56,79	63,026	81,44	25,21	27,21
62	65,113	54,23	63,186	79,44	25,49	27,70
63	65,303	51,74	63,355	77,23	25,82	28,10
64	65,503	49,13	63,529	74,95	26,32	28,64
65	65,719	46,31	63,706	72,63	26,59	28,95
66	65,920	43,68	63,886	70,27	26,97	29,32
67	66,129	40,95	64,066	67,93	27,23	29,70
68	66,338	38,22	64,255	65,45	27,80	30,47
69	66,586	34,98	64,459	62,78		
70			64,646	60,33		

Tabelle der Bandenlinien (9,13).

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
23	2793,067	35 792,41				
24	93,155	91,28				
25	93,216	90,50				
26	93,297	89,42			11,31	
27	93,382	88,38	2792,499	35 799,69	11,25	12,39
28	93,466	87,30	92,588	98,55	11,80	12,48
29	93,562	86,07	92,641	97,87	12,14	12,94
30	93,651	84,93	92,703	97,07	12,64	13,36
31	93,746	83,71	92,760	96,35	13,03	13,86
32	93,841	82,49	92,824	95,52	13,34	14,21

j	P		Q		$\Delta_1 F''$	$\Delta_1 F'''$
	λ	ν	λ	ν		
33	2793,933	35 781,31	2792,893	35 794,65	13,78	14,68
34	94,039	79,96	92,963	93,74	14,00	14,90
35	94,150	78,84	93,033	92,84	14,67	15,60
36	94,251	77,24	93,106	91,91	15,00	16,05
37	94,359	75,86	93,188	90,86	15,49	16,47
38	94,474	74,39	93,265	89,88	15,82	16,83
39	94,579	73,05	93,343	88,87	16,25	17,38
40	94,700	71,49	93,431	87,74	16,65	17,77
41	94,819	69,97	93,519	86,62	17,12	18,65
42	94,944	68,37	93,607	85,49	17,44	19,12
43	95,064	66,84	93,701	84,28	17,96	19,50
44	95,195	65,16	93,792	83,12	18,28	19,50
45	95,315	63,62	93,887	81,90	18,65	19,85
46	95,438	62,05	93,981	80,70	19,01	20,40
47	95,575	60,30	94,091	79,31	19,53	20,89
48	95,722	58,42	94,196	77,95	19,80	21,22
49	95,868	56,73	94,306	76,53	20,47	21,90
50	96,018	54,63	94,418	75,10	20,80	22,24
51	96,157	52,86	94,531	73,66	21,29	22,79
52	96,312	50,87	94,648	72,16	21,48	23,06
53	96,451	49,10	94,772	70,58	21,85	23,52
54	96,610	47,06	94,902	68,91	22,57	23,90
55	96,771	45,01	95,021	67,38	22,71	24,47
56	96,935	42,91	95,159	65,62	23,17	24,93
57	97,109	40,69	95,297	63,86	23,35	25,19
58	97,267	38,67	95,440	62,02	23,92	25,64
59	97,446	34,21	95,575	60,30	24,21	26,09
60	97,616	34,21	95,722	58,42	24,77	26,46
61	97,793	31,96	95,868	56,73	25,15	27,25
62	97,987	29,48	96,018	54,63	25,37	27,40
63	98,163	27,23	96,177	52,60	25,79	27,83
64	98,355	24,77	96,336	50,56	26,10	28,26
65	98,549	22,30	96,505	48,40	26,57	28,77
66	98,758	19,63	96,678	46,20	26,89	29,07
67	98,954	17,13	96,848	44,02	27,29	29,55
68	99,162	14,47	97,025	41,76		
69			97,203	39,48		
70			97,398	37,00		
71			97,588	34,57		

Das AlCl-Molekül im Grundzustand ist also ein homöopolares Molekül, während es in dem angeregten Zustande ein heteropolares Molekül ist. Aus $\Delta D = D' - D'' = I_{(Al)} - I_{(Cl)}$ wird für die beiden oben angeführten Alternativen die Elektronenaffinität des Chloratoms $I_{(Cl)} = 4{,}45$ Volt und $I_{(Cl)} = 4{,}31$ Volt. Born und Fajans[1]) geben für $I_{(Cl)}$ die Werte 5,16 Volt und 5,03 Volt, während Knipping[1]) nach neueren Messungen

[1]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

Tabelle der Bandenlinien (10,14).

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
19			2802,979	35 665,75		
20			03,033	65,15		
21			03,089	64,43	8,63	9,39
22	2803,829	35 655,04	03,149	63,67	9,02	9,84
23	03,923	53,83	03,214	62,85	9,53	10,30
24	03,024	52,55	03,275	62,08	9,80	10,74
25	04,119	51,34	03,348	61,14	10,19	11,10
26	04,221	50,04	03,420	60,23	10,54	11,54
27	04,327	48,60	03,498	59,23	10,78	11,87
28	04,432	47,36	03,584	58,14	11,31	12,23
29	04,546	45,91	03,656	57,22	11,73	12,84
30	04,666	44,38	03,744	56,11	12,22	13,29
31	04,789	42,82	03,829	55.04	12,52	13,73
32	04,904	41,31	03,923	53,83	12,93	14,21
33	05,041	39,62	04,024	52,55	13,32	14,53
34	05,167	38,02	04,119	51,34	—	14,96
35	05,295	36,38				

Kantenschema (R-Kante).

v' \ v''	11	12	13	14	15	16	17	18
8	36 361,20	35 928,70	35 499,82	35 073,23				
9	36 672,79	36 241,81	35 812,03	35 385,83	34 963,23	34 550		
10				35 674,60	35 251,69	34 832,57	34 415	33 995

Tabelle der Bandenlinien (10,15).

j	P		Q		$\Delta_1 F'$	$\Delta_1 F''$
	λ	ν	λ	ν		
19			2836,587	35 243,29		
20			36,633	42,72		
21			36,680	42,14	8,73	9,42
22	2837,438	35 232,72	36,735	41,45	9,10	9,81
23	37,525	31,64	36,793	40,74	9,37	10,21
24	37,615	30,53	36,860	39,90	9,80	10,64
25	37,717	29,26	36,928	39,06	—	—
26	—	—	36,998	38,18	—	—
27	—	—	37,067	37,33	10,92	11,88
28	38,024	25,45	37,144	36,37	11,32	12,34
29	38,138	24,03	37,226	35,35	11,74	12,75
30	38,253	22,60	37,308	34,34	12,11	13,10
31	38,363	21,24	37,388	33,35	12,49	13,62
32	38,485	19,73	37,479	32,22	12,84	13,99
33	38,606	18,23	37,571	31,07	13,30	14,44
34	38,735	16,63	37,663	29,93	—	14,94
35	38,867	14,99				

Tabelle der Bandenlinien (10,16).

j	P		Q		$\Delta_1 F''$	$\Delta_1 F'''$
	λ	ν	λ	ν		
20			2870,745	34 823,96		
21			70,798	23,32		
22			70,850	22,69		
23			70,903	22,05	9,16	9,88
24	2871,718	34 812,17	70,962	21,33	9,63	10,38
25	71,818	10,95	71,024	20,58	10,06	10,81
26	71,916	09,77	71,085	19,83	10,35	11,26
27	72,015	08,57	71,150	18,92	10,87	11,61
28	72,119	07,31	71,222	18,18	11,24	12,16
29	72,225	06,02	71,298	17,26	11,65	12,57
30	72,335	04,69	71,373	16,34	12,01	13,07
31	72,452	03,27	71,461	15,28	12,45	13,44
32	72,570	01,84	71,543	14,29	12,78	13,75
33	72,678	00,54	71,623	13,32	13,14	14,29
34	72,802	34 799,03	71,718	12,17	—	14,64
35	72,926	97,53				

den Wert $I_{(Cl)} = 4{,}25$ Volt gefunden hat. Wenn wir uns die großen Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieser $I_{(Cl)}$-Werte vor Augen halten, ist die Übereinstimmung zwischen $I_{(Cl)} = 4{,}45$ und 4,31 Volt und dem früher von Knipping gefundenen Wert $I_{(Cl)} = 4{,}25$ Volt befriedigend.

Herr R. G. Rochester hat mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei AlBr das Bandenspektrum aller Wahrscheinlichkeit nach prädissoziiert ist[1]). Miescher gibt an, daß in dem oberen Zustande nur $v' = 0$, $v' = 1$, $v' = 2$, $v' = 3$ gefunden sind, was als Prädissoziation gedeutet wird.

F. H. Crawford und C. F. Ffolliott[2]) haben eine Schwingungsformel für AlBr gegeben:

$$\nu_0 = 35\,850{,}1 + [297{,}8\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 8{,}93\,(v' + \tfrac{1}{2})^2] - [376{,}6\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2]$$

Hieraus wäre es dann möglich, die Elektronenaffinität von Br zu finden. F. H. Crawford und C. F. Ffolliott geben aber an, daß diese Formel nur angenähert richtig ist; eine Extrapolation bis zu $\omega_v = 0$ kann daher nur mit großer Unsicherheit durchgeführt werden. Weil weiter die Formel aus den R-Kanten und nicht aus den Nullagen der Banden berechnet ist,

[1]) P. Miescher, Helv. Phys. Acta **7**, 462, 1934. — [2]) F. H. Crawford u. C. F. Ffolliott, Phys. Rev. **44**, 953, 1933.

ist zu erwarten, daß der Wert D'' zu groß ausfällt. Die Werte $D' = 0{,}14$ Volt und $D'' = 2{,}85$ Volt werden erhalten, und hieraus ergibt sich $I_{(Br)} = 4{,}25$ Volt. Knipping[1]) hat die Werte $I_{(Br)} = 3{,}66$ bis $3{,}00$ Volt angegeben.

Eine exaktere Nullinienformel wird hoffentlich eine bessere Übereinstimmung liefern.

Auf Platten, die in einem Hilger C-Quarzspektrographen erhalten sind, sind zwischen 3000 bis 3500 Å eine Reihe von diffusen AlCl-Banden beobachtet worden. Vielleicht rühren diese Banden von dem hier besprochenen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System her, und entsprechen in dem Falle Übergängen oberhalb der Prädissoziationsgrenze [(11,20) und höher]. Dies dürfte die Annahme einer Potentialschwelle in dem oberen Term ($^1\Pi$) stützen.

Ich möchte dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. E. Hulthén, für sein freundliches Entgegenkommen während der Arbeit herzlichst danken.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, 10. November 1934.

---

[1]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

Die Glimmentladung im Gasstrom hoher Geschwindigkeit.

Von **Eugen Maier** in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1934.)

Im Druckgebiet von 4 bis 90 mm Hg und bei Stromstärken von 0,5 bis 6 mA wurden die Erscheinungen der Glimmentladung unter dem Einfluß einer longitudinalen und einer transversalen Gasströmung, deren Geschwindigkeit bis zu 100 m/sec betrug, in Luft und in Argon untersucht. Dabei ergab sich, daß beliebig lange Zündverzüge durch die Strömung fast vollkommen aufgehoben wurden. Die Brennspannung ergab sich als von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig in dem Sinne, daß sie anstieg bei Strömung auf die Kathode zu und sank bei Strömung auf die Anode zu. Der als Gradient bezeichnete konstante Potentialabfall in der positiven Säule wurde durch die Strömung umgewandelt in einen inkonstanten, nach dem Faradayschen Dunkelraum hin sich stetig verkleinernden Potentialabfall. Im Gegensatz zu der diskontinuierlichen Entladungsform brannte die kontinuierliche Glimmentladung trotz einer Gasströmung von der Geschwindigkeit 40 m/sec senkrecht zu der Bahn der Ionen und Elektronen an der Stelle weiter, an der sie gezündet hatte. Die Ergebnisse werden an Hand der Theorie diskutiert.

§ 1. Ziel der Untersuchung.

Die komplizierten Erscheinungen, die bei der Glimmentladung in Gasen bei niederen Drucken auftreten, haben trotz zahlreicher Versuche noch keine völlig einheitliche und umfassende Deutung gefunden. Es ist deswegen heute noch eine lohnende Aufgabe, zu dem Mosaikbild, das wir von der Glimmentladung haben, weitere Steine hinzuzufügen, die eventuell geeignet sind, neues Licht auf die Erscheinungen zu werfen. In der folgenden Arbeit wird die Glimmentladung einem Einfluß ausgesetzt, der bisher noch so gut wie gar nicht untersucht war, nämlich einer Gasströmung hoher Geschwindigkeit. Aus der dadurch hervorgerufenen Änderung der Brennspannung und des Potentialverlaufs können Schlüsse auf die Raumladungsverteilung und die Bewegung der Ladungsträger gezogen werden.

Aus der Tatsache, daß sich die Beweglichkeiten von Elektronen und positiven Ionen ungefähr wie 1000 : 1 verhalten, kann man erkennen, daß im Falle der Beeinflussung einer Glimmentladung durch eine Gasströmung diese in der Hauptsache durch eine Veränderung der Bewegungsgesetze der positiven Ionen verursacht ist, während der Einfluß der Gasströmung auf die Bewegung der Elektronen zu vernachlässigen ist. Unter dem Einfluß einer Gasströmung wird sich also in erster Linie die Ionisierungszahl β der

positiven Ionen ändern. Ein Einfluß auf die Stoßprozesse selbst wird nicht bestehen, da für die Stoßprozesse die Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner (Moleküle, positive Ionen, Elektronen) maßgebend sind, die aber durch die Strömung des Gases nicht geändert werden, es sei denn in der unmittelbaren Nähe der ruhenden Kathode, aus der die Elektronen stets mit derselben Geschwindigkeit austreten. Die Vermutung, daß ein Einfluß auf die Ionisierungszahl β besteht, wird auch durch die Versuche von Schottky und v. Issendorf[1]) nahegelegt, die eine wesentliche Erhöhung der Zündspannung einer Bogenentladung (als Nebenentladung eines Gasgleichrichters) feststellten, wenn Hg-Dampf in Richtung von der Anode zur Kathode strömte. Diese Erhöhung der Zündspannung ist wesentlich bedingt durch eine entsprechende Verminderung von β, die dadurch verursacht wird, daß durch die Dampfströmung in Richtung der positiven Ionen die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und neutralen Atomen bzw. Molekülen im Raum zwischen den beiden Elektroden verringert wird.

Auf die Rekombination wird die Gasströmung von geringerem Einfluß sein, da die Relativgeschwindigkeiten der Ladungsträger angenähert erhalten bleiben. Anders dagegen die Diffusion. Bei nicht allzu großer Erstreckung der einzelnen Lichtgebilde wird der Betrag der durch radiale Diffusion in der ruhenden Gasentladung verlorengehenden Ladungsträger bei strömendem Gas stark herabgesetzt werden. Andererseits ist die Frage noch offen, ob bei axialer konstanter Strömungsgeschwindigkeit die für die Diffusionstheorie wichtige Gewinn- und Verlustbilanz, die sich ja nur auf das Gleichgewicht zwischen radialer Diffusion und Trägerneubildung durch Elektronenstoß bezieht, geändert wird oder nicht[2]).

Besonders deutlich wird der Einfluß der Gasströmung auf die Raumladung sein. Nimmt man an, daß die Absolutgröße Δv, die Geschwindigkeitsänderung durch Strömung, für Elektronen und positive Ionen gleich groß ist, so ändern sich alle Prozesse, die nur auf der Relativgeschwindigkeit der Ladungsträger beruhen, nicht. Dagegen besteht ein großer Einfluß auf die Raumladung, da die Einzelbeträge der Elektronen und der positiven Ionen zur Veränderung der Raumladung sich addieren. Beschleunigung der positiven Ionen und gleichzeitige Bremsung der Elektronen bei konstanter Stromdichte bewirkt gemäß $\varrho = j/v$ eine Verkleinerung der positiven und eine Vergrößerung der negativen Ladungsdichte, und somit einen deutlichen Abbau der positiven Raumladung. Außer dieser Einwirkung wird man auch eine Verlagerung der ausgeprägten Raumladungsgebiete

[1]) W. Schottky u. J. v. Issendorf, ZS. f. Phys. **31**, 163, 1925. — [2]) Vgl. dazu W. Schottky u. J. v. Issendorf, ebenda S. 167 und 173.

der Entladung in der Richtung der Gasströmung erwarten müssen, besonders an Stellen niederer Feldstärke.

Der besonderen Schwierigkeit der Temperaturbestimmung ist man bei den Versuchen in strömenden Gasen enthoben und kann daher für das Verhältnis der Dichten ohne Bedenken das der manometrisch gemessenen Drucke einsetzen. Es ist somit das Ziel dieser Arbeit, bei möglichst hohen Geschwindigkeiten — Geschwindigkeiten, die zum mindesten einen größeren Prozentsatz der mittleren, etwa in der positiven Säule einer Glimmentladung auftretenden Ionengeschwindigkeiten betragen — die Erscheinungsformen der Glimmentladung zu untersuchen; und zwar soll sowohl der Einfluß einer longitudinalen, der Richtung der elektrischen Kraftlinien folgenden, als auch einer transversalen Strömung untersucht werden. Auf einige Randprobleme, wie Zündverzug, diskontinuierliche Entladungsform und die Frage nach der Mitnahme des Kathodenflecks, wird dabei ebenfalls eingegangen werden.

§ 2. Versuchsanordnung.

a) Die Strömungsanlage. Der Zweck, den die Strömungsanlage zu erfüllen hatte, war der, in dem für Glimmentladungen günstigsten Gebiet von 1 bis 20 mm Hg eine Gasströmung von möglichst hoher Geschwindigkeit und zeitlicher Konstanz zu unterhalten. Eine kleine rechnerische Überlegung zeigt, daß die Grenzgeschwindigkeit, nach den Gesetzen der stationären Strömung für den reibungslosen Fall errechnet, beim Ausfluß von Luft ins Vakuum ungefähr 760 m/sec beträgt. Da die Ionengeschwindigkeit in der positiven Säule bei einem Gradienten von 100 Volt/cm und bei einem Druck von 10 mm Hg ungefähr 100 m/sec beträgt, so sind für unsere Zwecke auch Bruchteile dieser theoretischen Grenzgeschwindigkeit ausreichend.

Die üblichen Vakuumpumpen konnten zu diesem Zweck nicht verwendet werden, da ihre Saugleistung in dem genannten Druckgebiet zu klein war[1]). Da aber die theoretische Ausflußgeschwindigkeit schon bei einem Druckgefälle $p_1/p_2 = {}^1/_{10}$ sich zu 530 m/sec berechnet, so wurde eine im Institut zur Verfügung stehende Doppel-Kolbenpumpe benutzt. Diese besaß bei einem Zylindervolumen von je 5000 cm³ und etwa 130 Touren/Min. eine Saugleistung, die größer war als die mit der verwandten Gasuhr gerade noch zu messende Saugleistung von etwa 2 Liter/sec. Der

[1]) Die größte Saugleistung weist die Gaedesche Diffusionspumpe aus Stahl Modell D und E auf. Ihre Saugleistung beträgt bei ${}^1/_{10}$ mm Hg 4 Liter/sec, bei 3 mm Hg aber nur noch etwa 1,5 Liter/sec und fällt bei 10 mm Hg auf 0.7 Liter/sec ab.

mit ihr erreichbare niederste Druck war ungefähr 3 mm Hg. Mit ihr wurden in einer 2 cm langen Entladungsstrecke mit einem Durchmesser von 4 bis 5 mm bei einem Druck von 8 bis 10 mm Hg Geschwindigkeiten von etwa 100 m/sec erreicht.

Der Weg, den die Luft durch die Strömungsanlage zu nehmen hatte, war folgender: Nachdem die Luft durch einen Hahn in die Apparatur eingetreten war, strömte sie durch eine Gasuhr, an der ein Druckgefälle von nur wenigen mm Hg auftrat, und durch ein mit $CaCl_2$ gefülltes Trockenrohr zu einem Nadelventil, an dem das Hauptdruckgefälle lag. Von da aus gelangte sie in das Entladungsrohr, das leicht auswechselbar eingebaut war. In dieses Rohr waren in der verjüngten Mitte zwei Platindrahtgitterelektroden im Abstand von 2 cm eingeschmolzen. Die Drahtstärke des Pt-Gitters war 0,16 mm, die Maschenweite betrug 0,6 mm. Der Strömungswiderstand der beiden Drahtgitterelektroden war gering. In den Entladungsrohren, die zur Messung des Potentialverlaufs dienten, waren zwischen den beiden Gitterelektroden noch vier Platinsonden in gleichen Abständen angebracht. Hinter dem Entladungsrohr war seitlich ein Hahn eingebaut, der durch geeignete Ausfeilung des Kükens zu Feineinstellungen benutzt werden konnte und mit dessen Hilfe durch Zulassen von mehr oder weniger Nebenluft bei einem bestimmten Druck im Entladungsrohr jede beliebige Geschwindigkeit bis zur Maximalgeschwindigkeit (die durch den verlangten Druck bestimmt war) eingestellt werden konnte. Mit einem weiten Tombakrohr war die Apparatur an die zur Pumpe führende Rohrleitung angeschlossen.

Der Druck zwischen den beiden Elektroden kann mit genügender Genauigkeit, wie durch besondere Messungen an einem Proberohr mit drei Manometern festgestellt wurde, als Mittel aus den beiden Drucken vor und hinter der Entladungsstrecke bestimmt werden. Zur Druckbestimmung wurden Hg-Manometer mit Fernrohrablesung verwendet. Da die durch die adiabatische Ausdehnung verursachte Temperaturänderung bis herauf zu Geschwindigkeiten von 100 m/sec nur wenige Grad beträgt, so kann die Gasgeschwindigkeit hinreichend genau aus dem Verhältnis der Drucke und dem Rohrquerschnitt nach den Angaben der Experimentiergasuhr errechnet werden.

b) Die elektrische Anordnung. Der Strom wurde einer 2000 Volt-Gleichstrommaschine entnommen, deren Spannung an den Enden eines Jod-Cadmium-Amylalkohol-Widerstandes lag, der als Potentiometer benutzt wurde. Alle Messungen wurden bei Stromstärken von ungefähr 0,1 bis 6 mA ausgeführt. Im Entladungsstromkreis waren Schiebewider-

stände und Silitwiderstände sowie ein Leyboldsches Drehspulinstrument eingebaut, dessen Empfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand je nach der Größe des Parallelwiderstandes 2 bis $10 \cdot 10^{-5}$ A/cm betrug. Die an den Elektroden liegende Spannung wurde mit einem Braunschen Elektrometer gemessen, mit dem eine Genauigkeit bis auf 10 Volt erreicht wurde. Um die Richtung des Stromes gegenüber der Richtung des Gasstromes umkehren zu können, war eine Wippe eingebaut. Zu Sondenmessungen wurden zwei Elektrometer benutzt. Das eine war ein Zweifadenelektrometer von Günther und Tegetmeyer mit einem Meßbereich von ungefähr 500 Volt und diente zur Messung des Kathodenfalles. Seine Empfindlichkeit betrug 4 Volt/Skt. Das andere war ein Einfadenelektrometer mit rund $\pm$ 80 Volt Hilfsspannung, einem Meßbereich von ungefähr 150 Volt und einer Empfindlichkeit von 2,5 Volt/Skt. Dieses Instrument diente zur Messung der Potentialdifferenzen der übrigen Sonden, die mittels einer kleinen Schalttafel paarweise mit den Klemmen des Elektrometers verbunden werden konnten. Die Sonden, deren vier im Abstand von je etwa 5 mm in das Rohr eingeschmolzen waren, waren 0,2 mm starke Pt-Drähte und reichten bis über die Mitte des Rohres in die Entladung hinein. Die ganze Anordnung war zum Teil mit Bernstein, zum Teil mit Hartgummi, der mit Ceresin übergossen war, isoliert. Durch Schmelzen der Oberfläche des Ceresins mit Hilfe einer kleinen Gasflamme konnte die Isolation immer wieder erneuert werden. Die die Hilfsspannung liefernden Anodenbatterien waren auf Porzellanisolatoren aufgebaut.

§ 3. Versuche über den Einfluß der Luftströmung auf den Zündverzug und die Zündspannung.

Wie man aus den Messungen von Braunbek[1]) und Zuber[2]) weiß, ist der Eintritt der Zündung einer Glimmentladung ein im wesentlichen statistischer Vorgang. Die experimentell nachgewiesenen langen Verzögerungszeiten sind nicht bedingt durch innere Vorgänge bei der Ausbildung der Ionenlawinen und der Raumladungen, sondern lediglich durch die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen in genügender Zahl in dem Raume zwischen den Elektroden vorhanden sind.

Diese Auffassung bestätigen auch die folgenden Versuche, bei denen der mittlere Zündverzug bei einer konstanten, die Zündspannung um etwa 300 Volt übersteigenden Spannung in ruhender und strömender Luft mit

[1]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **39**, 7, 1926. — [2]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

und ohne Abschirmung gemessen wurde. Dabei wurde nach jeder Zündung der Entladungsraum mit Luft durchspült und bis zum Anlegen der Spannung immer mindestens 2 Minuten gewartet. Das Ergebnis war, daß bei strömender Luft der die Entladung einleitende Primärvorgang — die Entstehung einer genügenden Anzahl von Primärionen in der Entladungsstrecke — wahrscheinlicher und daher die Verzögerungszeit kürzer war als in ruhender Luft. Dieser Unterschied fällt um so größer aus, je größer der Zündverzug in ruhender Luft ist, der durch geeignete Abschirmung beliebig groß gemacht werden kann[1]). Bei allseitiger 7 cm dicker Bleiabschirmung sank der mittlere Zündverzug infolge einer Luftströmung von 60 m/sec Geschwindigkeit von 20 auf 3 sec. Diese Verkleinerung des Zündverzugs hat ihre Ursache darin, daß durch die Strömung Ionen und Elektronen in das Feld zwischen den Elektroden getragen werden.

Ein Einfluß der Polarität konnte nicht festgestellt werden, d. h. der Zündverzug blieb derselbe, ob die Luft in Richtung oder entgegen der Richtung des elektrischen Feldes strömte. Diese Tatsache und besonders angestellte Versuche ließen erkennen, daß ebensowenig ein Einfluß auf den Wert der Zündspannung besteht[2]).

§ 4. Aufnahme der Strom-Spannungscharakteristiken in Luft bei verschiedenen Drucken und Geschwindigkeiten.

Bei dem ersten Rohr, das zur Aufnahme der Charakteristiken diente, betrug der innere Querschnitt 0,2 cm^2 und der Elektrodenabstand 2 cm. Aus vielen Gründen schien es praktischer zu sein, nicht den Unterschied der Charakteristiken bei strömender Luft gegenüber denjenigen bei ruhender Luft zu untersuchen, sondern den doppelten Effekt, den Unterschied bei Umkehrung der Strömungsrichtung, was leicht dadurch erreicht wurde, daß die Polarität der Elektroden vertauscht wurde. Damit fällt eine wesentliche Schwierigkeit, die schon manche Ergebnisse gefälscht hat, fort, nämlich die der Temperaturbestimmung, da bei dieser Methode der lästige Temperaturunterschied zwischen der Entladung in ruhender und in strömender Luft wegfällt. Natürlich darf man aber auch bei ruhender Luft nicht erwarten, daß die Charakteristiken bei Vertauschung der Polarität vollkommen dieselben bleiben. Diese durch die nicht vollkommene Symmetrie der Ent-

---

[1]) F. Bath u. W. Kaufmann, Naturwissensch. **20**, 87, 1932. — [2]) Nach Überlegungen von Braunbek ist bei unseren Versuchen der Einfluß der Gasströmung auf die Zündspannung kleiner als 1% und konnte bei der Genauigkeit, die wir bei der Messung der Zündspannung erreichen konnten, nicht mehr festgestellt werden.

ladungsstrecke bedingte Verschiedenheit der Charakteristiken muß bei der Auswertung berücksichtigt werden. Eine öfters bei kleinen Geschwindigkeiten auftretende positive Hysterese, die nach Seeliger[1]) ihren Grund in Temperatureffekten bei ausgebildeter positiver Säule hat, wurde für die Auswertung gemittelt.

Die Entladungsform, die durch den linken, steil abfallenden Teil der Charakteristik gekennzeichnet ist, ist die schwingende oder diskontinuierliche, während der vorwiegend horizontale Kurvenzug die kontinuierliche Entladung wiedergibt. Der Übergang zwischen den beiden Gebieten war bei niederen Drucken ($p < 5$ mm Hg) meist stetig, bei höheren Drucken sprunghaft. Außerdem traten in diesem Übergangsgebiet oft Unregelmäßigkeiten auf, weshalb bei der Aufnahme der Charakteristiken auf die Untersuchung dieser Übergangsverhältnisse kein allzu großer Wert gelegt wurde.

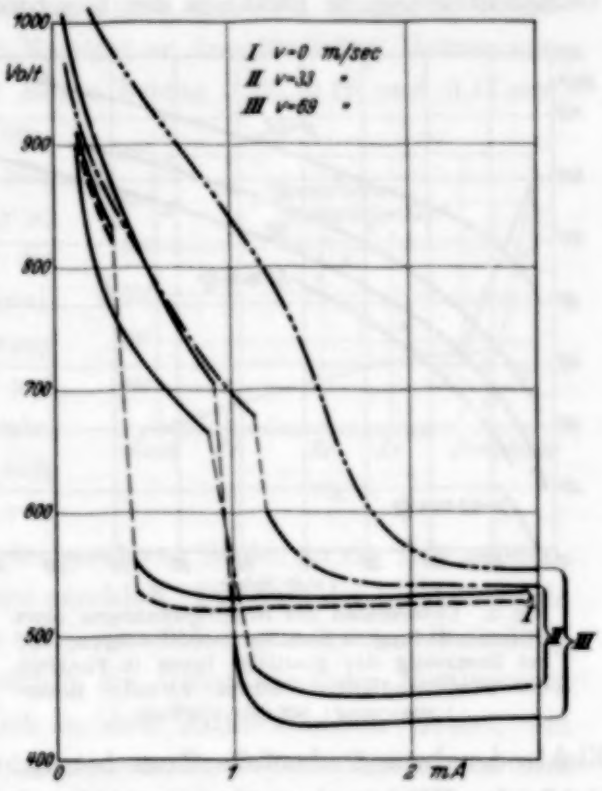


Fig. 1. Stromspannungs-Charakteristiken bei $p = 7{,}5$ mm Hg. Ausgezogene Kurven: Strömung entgegen der Richtung der positiven Ionen. Gestrichelte Kurven: Strömung in Richtung der positiven Ionen.

Die sichtbare Beeinflussung der ausgebildeten Glimmentladung durch die Strömung bestand nun darin, daß die auf die Anode zu gerichtete Strömung eine deutliche Verkürzung der positiven Säule, die auf die Kathode zu gerichtete eine Verlängerung der positiven Säule auf Kosten des Faradayschen Dunkelraumes verursachte. Aus Fig. 1 erkennt man, daß eine Beschleunigung der positiven Ionen bei gleicher Stromstärke eine höhere Brennspannung verursacht. Dabei soll mit „Beschleunigung der positiven Ionen" die Tatsache bezeichnet werden, daß die positiven Ionen die Strecke zwischen den beiden Elektroden in kürzerer Zeit durchfliegen,

[1]) R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **20**, 353, 1923.

als bei der Strömungsgeschwindigkeit Null; es handelt sich also nicht um eine zusätzliche Beschleunigung gegenüber den neutralen Luftmolekülen. Dieser Effekt — im folgenden immer mit $+\Delta V$ bezeichnet — wird in dem untersuchten Druckgebiet mit höherem Druck größer. Das zusammenfassende Ergebnis der mit dem ersten Entladungsrohr ausgeführten Versuche enthält Fig. 2, in der die Aufspaltung der Charakteristiken bei Anode links und Anode rechts beim Strom $26 \cdot 10^{-4}$ A, also bei ausgeprägter Glimmentladung, in Funktion der Geschwindigkeit aufgetragen ist.

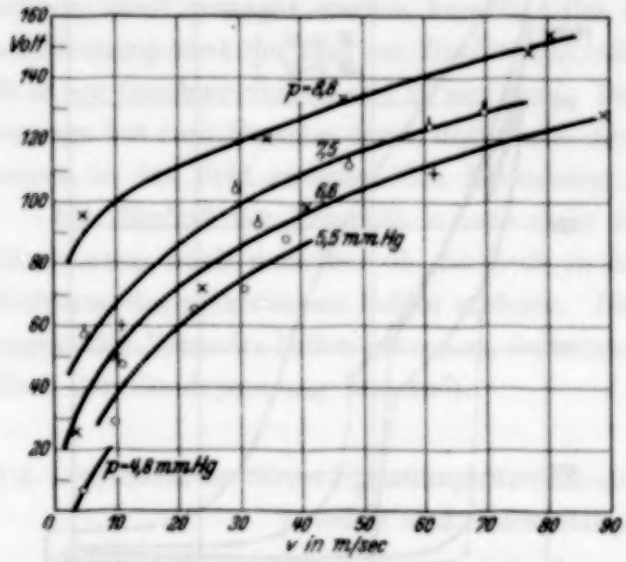


Fig. 2. Unterschied der Brennspannungen einer Glimmentladung in Luft bei Beschleunigung und bei Bremsung der positiven Ionen in Funktion der Geschwindigkeit. Strom: 2,6 mA. Brennspannung: 500 bis 570 Volt.

Da sich im Laufe der Untersuchungen an der Rohrwand Niederschläge bildeten, die auf Kathodenzerstäubung und Verunreinigungen zurückzuführen waren, durften die Messungen mit einem Rohr nicht beliebig lange fortgesetzt werden. Immerhin ergab sich noch bis zu 20 Brennstunden eine gute Reproduzierfähigkeit. Das Ergebnis einer zweiten Versuchsreihe mit einem zweiten Rohr, dessen Querschnitt 0,16 cm² und dessen Elektrodenabstand ebenfalls 2 cm betrug, war dasselbe, sowohl was die Größe des Effekts als auch seine Abhängigkeit vom Druck betrifft.

Man hat bei der Betrachtung der Ergebnisse zuerst einige Mühe, sich vorzustellen, daß bei der Beschleunigung der positiven Ionen, wenn also gewissermaßen Arbeit an der Entladung geleistet wird, die Brennspannung steigt. Um das Ergebnis verstehen zu können, wird man sich zuerst den Einfluß einer Gasströmung auf die einzelnen Teile der Entladung überlegen müssen. Es wurden deshalb im folgenden Sondenmessungen zur Untersuchung des Gradienten und des Feldverlaufs in den übrigen Teilen der Glimmentladung durchgeführt.

§ 5. Sondenmessungen.

Da es sich bei den angestellten Messungen lediglich um die Messung der Differenzen von Raumpotentialen handelt und darüber hinaus nur um

den Unterschied dieser Raumpotentialdifferenzen im Falle der Beschleunigung gegenüber dem Falle der Bremsung der positiven Ionen, so wurden ohne Bedenken statische Sonden in Gestalt von 0,2 mm starken Pt-Drähten zur Messung verwandt. Die sich einstellende Potentialdifferenz wurde mit einem Einfadenelektrometer, dessen Kapazität 3 cm betrug, gemessen. Zur Messung des Kathodenfalls diente ein Zweifadenelektrometer von größerem Meßbereich. Um auch hier von Zufälligkeiten frei zu sein und um eine Beeinflussung der Entladung durch den sich bildenden Wandbeschlag zu vermeiden, wurde die Messung an drei ähnlichen Rohren ausgeführt. Der Querschnitt dieser Rohre betrug 0,11, 0,16 und 0,17 cm^2, der Abstand der Elektroden 2 cm; im Abstand von je 4 mm wurden vier Pt-Sonden in das Entladungsrohr so eingeschmolzen, daß sie bis über die Mitte des Rohres reichten, wodurch die zweifellos starke Queränderung des Potentials keinen Einfluß auf die Potentialmessung haben konnte. Bei größerer Stromdichte bildete sich um die Sonden eine Glimmhaut von etwas größerer Intensität als die der positiven Säule, an die sich anodenseitig ein sehr schmaler Dunkelraum anschloß. Die Zahl der Sonden wurde nicht größer gewählt, um keine größeren Störungen in der Entladung hervorzurufen. Damit sank natürlich die Genauigkeit der Bestimmung des Potentialverlaufs hauptsächlich in dem kathodennahen Gebiet, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, in der die gemessenen Potentialdifferenzen und der nach den Lichterscheinungen zu vermutende Potentialverlauf wiedergegeben ist.

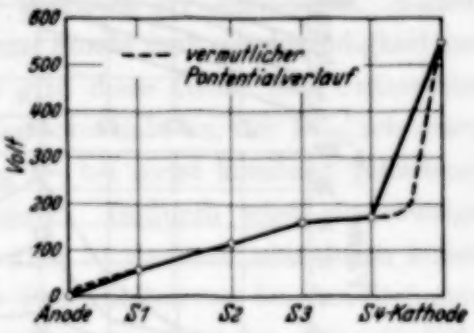


Fig. 3.

Aus den so gemessenen Potentialdifferenzen wurde der Potentialverlauf in Luft bei verschiedenen Drucken und Stromdichten für verschiedene Geschwindigkeiten festgestellt. Als Beispiel für den Gang der Messung und der Auswertung der Meßergebnisse sei eine Messung bei dem Druck $p = 5{,}2$ mm Hg und dem Strom $i = 1{,}76$ mA herausgegriffen.

Fig. 4a zeigt den Potentialverlauf bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Strömung auf die Anode zu und von der Anode weg. Man sieht, daß die Potentialdifferenz „Sonde 4—Kathode" weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit der strömenden Luft ist, während im Gebiet von der Anode bis zur Sonde 4 an Stelle des gleichmäßigen Potentialabfalls bei $v = 0$ im Falle der Bremsung der positiven Ionen ein ungleichmäßiger,

auf die Sonde 4 zu sich stetig verringernder Potentialabfall tritt. Dieser Befund läßt sich in großen Zügen durch eine Verbreiterung bzw. eine Einengung des Faradayschen Dunkelraumes, des Gebietes mit der kleinsten Feldstärke, erklären. Außer dem oben angeführten Grunde entspricht

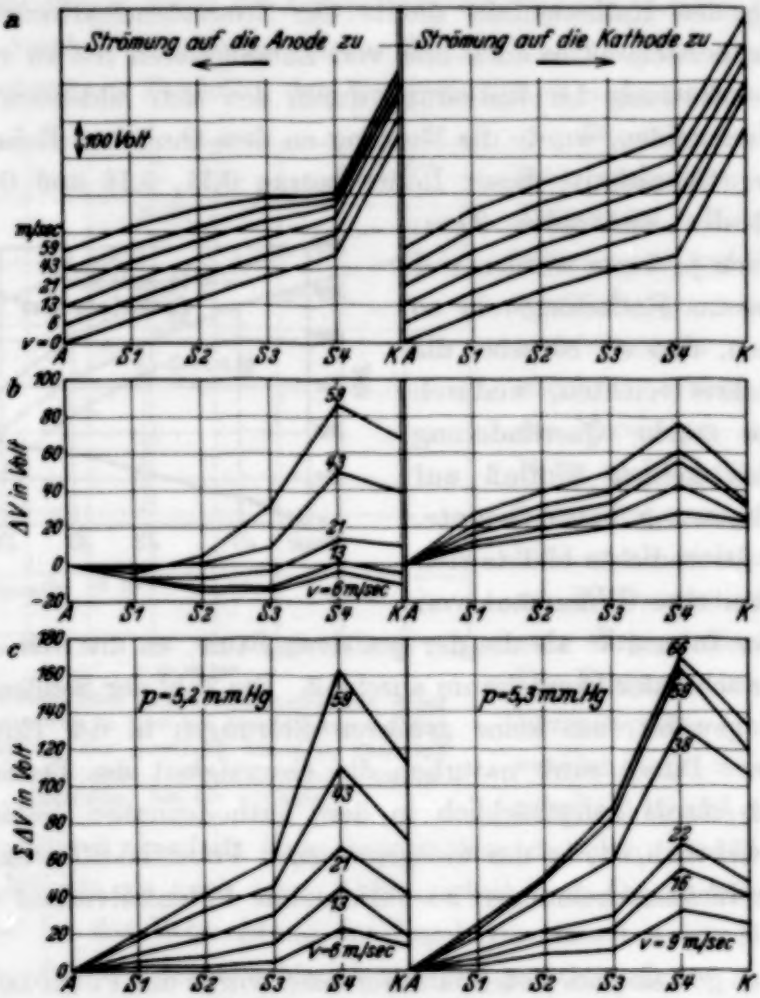


Fig. 4. a) Potentialkurven bei verschiedenen Geschwindigkeiten v. $p = 5{,}2$ mm Hg. $i = 1{,}76$ mA. b) Abweichungen dieser Potentialkurven von der Potentialkurve bei $v = 0$. c) Unterschied der Potentiale der einzelnen Sonden bei Umkehrung der Strömungsrichtung.

der in der Fig. 4a gezeichnete Potentialverlauf aber auch deshalb nicht genau dem tatsächlichen, weil der Abstand der Sonden in Wirklichkeit höchstens auf 10% genau gleich war.

Fig. 4b zeigt, um wieviel Volt sich das Potential an den einzelnen Sonden infolge der Luftströmung gegenüber dem Wert bei ruhender Luft verkleinert bzw. vergrößert. Die Tatsache, daß der Effekt bei Bremsung

der positiven Ionen bei kleiner Geschwindigkeit negativ wird, bei Beschleunigung der positiven Ionen dagegen schon bei kleiner Geschwindigkeit unverhältnismäßig groß wird, läßt sich durch den Einfluß der Temperatur erklären.

Um einerseits den Temperatureffekt zu eliminieren und andererseits eine Verschiedenheit der Potentialkurven bei Vertauschung der Polarität der Elektroden in ruhender Luft zu berücksichtigen, wurde folgender Weg zur Darstellung des Effektes eingeschlagen. Es wurde in der Fig. 4b sowohl eine Verkleinerung des Potentials gegen die Anode infolge der Bremsung der positiven Ionen, als auch eine Vergrößerung dieses Potentials infolge Beschleunigung der positiven Ionen als positives ΔV bezeichnet. Addiert man diese beiden ΔV für eine bestimmte Sonde und Geschwindigkeit und bezeichnet diesen Wert mit $\Sigma \Delta V$, so gibt diese Größe den Unterschied des gegen die Anode gemessenen Sondenpotentials an, der lediglich durch die Umkehrung der Strömungsrichtung — bei sonst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen — verursacht wird. Dadurch wird ein etwaiger Temperatureinfluß eliminiert. Ebenso aber ist dadurch eine durch äußere Einflüsse bedingte Verschiedenheit der Potentialkurven bei der Strömung Null berücksichtigt, was nicht der Fall wäre, wenn man die oben mit $\Sigma \Delta V$ bezeichnete Größe sofort aus der Differenz zweier entsprechender Punkte der Potentialkurven aus Fig. 4a bestimmen wollte. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Darstellung des Effektes, wie sie Fig. 4c zeigt. In Fig. 4c ist noch das Resultat einer zweiten Meßreihe bei $p = 5{,}3$ mm Hg enthalten, die etwa 10 Stunden nach der ersten Meßreihe aufgenommen wurde. Aus dem Vergleich der beiden Messungen kann man ungefähr abschätzen, wie weit die Resultate reproduzierbar sind. Obwohl die Größe des Effektes und der Verlauf längs der Entladungsstrecke im wesentlichen übereinstimmen, so kommen doch gelegentlich ($v = 43{,}5$ und $v = 37{,}8$ m/sec) Abweichungen bis zur Größe von etwa 20% vor. Solche Abweichungen sind aus der bekannten Inkonstanz von Glimmentladungen leicht erklärlich.

Eine weitere Darstellung des Effektes, aus der man entnehmen kann, welche Gebiete der Glimmentladung besonders von der Strömung beeinflußt werden, zeigt Fig. 5. In ihr ist die Änderung des Potentialgradienten — darunter soll der Potentialunterschied zweier benachbarter Sonden verstanden sein — bei Umkehrung der Strömungsrichtung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen. Als Beispiel dient wieder die Messung beim Strom $i = 1{,}76$ mA und den Drucken $p = 5{,}2$ und $p = 5{,}3$ mm Hg.

Fig. 5 zeigt deutlich, daß im Gebiet „Anode—Sonde 3", also im Gebiet der positiven Säule, der Effekt überall ungefähr gleich groß ist, daß er im Gebiet „Sonde 3—Sonde 4", dem Gebiet des Faradayschen Dunkelraumes, sehr viel größer ist und daß er im Gebiet „Sonde 4—Kathode" negativ wird, und zwar in desto stärkerem Maße, als er in dem benachbarten Gebiet stärker positiv wird. Das gemeinsame Ergebnis dieser Sondenmessungen in allen drei Rohren ist also, daß im ganzen untersuchten Druckgebiet von 5 bis 11 mm Hg in einer Glimmentladung bei Bremsung der positiven Ionen das gegen die Anode gemessene Potential in allen Punkten der Entladung verkleinert, bei Beschleunigung der positiven Ionen vergrößert wird. Diese Verkleinerung bzw. Vergrößerung hat ihr Maximum in der Gegend des Faradayschen Dunkelraumes. Innerhalb des untersuchten Druckgebietes nimmt die Änderung des Potentialgradienten der positiven Säule mit steigendem Druck ab.

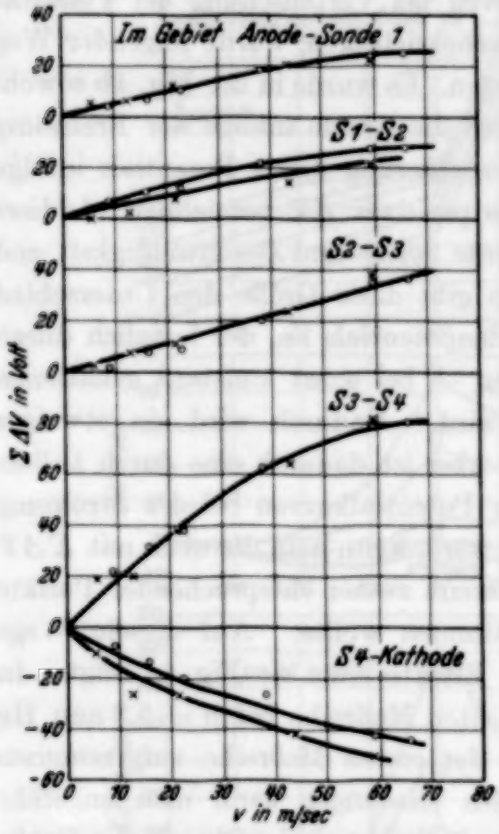


Fig. 5. Änderung des „Potentialgradienten" ($\Delta V_{\text{Sonde—Sonde}}$) bei Umkehrung der Strömung in Funktion der Geschwindigkeit. × nach den Messungen bei $p = 5{,}2$ mm Hg. ○ nach den Messungen bei $p = 5{,}3$ mm Hg.

Messungen in Argon zeigten qualitativ dasselbe Ergebnis, wie es für Luft in Fig. 4 dargestellt wurde. Auch hier wurde der Effekt in der positiven Säule — die Änderung des Gradienten der positiven Säule — mit steigendem Druck kleiner, während die Druckabhängigkeit der Änderung der Gesamtspannung für Luft und Argon sich verschieden ergab.

§ 6. Deutung der Meßergebnisse.

Da eine Diskussion der Meßergebnisse an Hand mathematischer Entwicklungen auf große Schwierigkeiten stößt, soll im folgenden der Versuch gemacht werden, durch Überlegungen qualitativer Art die Ergebnisse dieser Messungen zu verstehen. Für die durch die Strömung hervorgerufene

Änderung des Potentialverlaufs ist, worauf schon eingangs hingewiesen wurde, in überwiegendem Maße der von der Strömung auf die Bewegung der positiven Ionen ausgeübte Einfluß verantwortlich zu machen. Es ist deshalb zu überlegen, in welcher Weise sich eine Beschleunigung oder Bremsung der positiven Ionen auf die Feldverhältnisse in einer Glimmentladung auswirkt.

Wie man aus den erwähnten Versuchen von Schottky und v. Issendorf schließen muß, wird durch die Strömung die Ionisierungszahl β der positiven Ionen geändert. Da aber der Stromanteil der positiven Ionen gegenüber demjenigen der Elektronen sehr gering ist und über die Gesetze der Stoßionisation der positiven Ionen in Gasen noch zu wenig bekannt ist, so ist dieser Einfluß auf die Potentialverteilung kaum zu erfassen.

Ein weiterer, vorwiegend in der positiven Säule auftretender Einfluß der Strömung auf die Bewegung der positiven Ionen besteht in der Änderung der durch radiale Diffusion verlorengehenden Anzahl positiver Ionen. Nach der Diffusionstheorie der positiven Säule ist man gewohnt, das Vorhandensein und die Größe des Gradienten mit Hilfe der Gewinn- und Verlustbilanz der positiven Säule zu erklären. D. h. man nimmt an, daß der Gradient dafür sorgt, daß das Gleichgewicht zwischen Trägerneubildung und Trägervernichtung durch Stoßverluste, Rekombination und radiale Diffusion erhalten bleibt. Nimmt man an, daß der zur Wand abfließende Ionenstrom durch die Beschleunigung der positiven Ionen vermindert wird (diese Annahme ist wohl nur bei kleiner Erstreckung der positiven Säule, wie in unserem Falle, berechtigt), so sollte das zu einer Verkleinerung des Gradienten führen. Im Gegensatz dazu ergaben aber unsere Versuche, daß der Gradient — wenn man angesichts der Tatsache, daß der Potentialabfall längs der positiven Säule bei Strömung kein konstanter mehr war, überhaupt noch von einem Gradienten sprechen kann — bei Beschleunigung der positiven Ionen immer größer und umgekehrt bei Bremsung immer kleiner als in ruhender Luft war. Wollte man also diese Tatsache durch Vorgänge in der positiven Säule selbst erklären, wie es die Theorie der positiven Säule verlangt, nach der die Prozesse in der positiven Säule in keinerlei genetischem Zusammenhang mit den die positive Säule begrenzenden Entladungsgebieten stehen, so stößt man auf nicht zu überwindende Schwierigkeiten[1]). Man wird demnach hieraus den Schluß ziehen

[1]) Die Voraussetzungen der Schottkyschen Theorie scheinen in diesem Falle allerdings nicht streng erfüllt zu sein, wie aus der mit den Forderungen der Schottkyschen Theorie nicht übereinstimmenden Tatsache ersichtlich ist, daß der Gradient eine deutliche Abhängigkeit von Stromstärke und Druck zeigt.

können, daß der Betrag der in der positiven Säule durch radiale Diffusion verlorengehenden positiven Ionen durch die Strömung nicht wesentlich verändert wird. Für die — im Verhältnis zu anderen Entladungsgebieten — geringe Änderung des Potentialgradienten müssen daher andere Einflüsse verantwortlich gemacht werden.

Auffallend ist der große Einfluß der Strömung auf die Ausdehnung des Faradayschen Dunkelraumes — des Gebietes der geringsten Feldstärke — und die damit zusammenhängende Verkürzung und Verlängerung der positiven Säule. Sie kann nur erklärt werden durch eine Änderung der Raumladungsverteilung, die ihren Grund in der Beschleunigung bzw. Bremsung der positiven Ionen hat. Die Raumladungsverteilung der ruhenden Entladung ist aus der gemessenen und an Hand der Lichterscheinung verfeinerten Potentialverteilung bekannt. Sie ist gekennzeichnet durch einen starken Anstieg der Dichte sowohl der positiven Ionen als der Elektronen, wenn man sich dem negativen Glimmlicht von der positiven Säule herkommend nähert. Dabei liegt das Maximum der positiven Raumladungsdichte näher an der Kathode und erzeugt dort den Kathodenfall, während das Maximum der viel geringeren negativen Raumladungsdichte an der Grenze des Faradayschen Dunkelraumes gegen die positive Säule liegt. Es ist verständlich, daß der Einfluß der Strömung auf die Potentialverhältnisse in diesem Gebiet am größten ist, da die Geschwindigkeiten der positiven Ionen der geringen Feldstärke entsprechend sehr klein sind. Strömt nun die Luft in Richtung auf die Anode zu, so verschieben sich die Maxima der positiven und negativen Raumladung ebenfalls in Richtung auf die positive Säule zu und geben zu einer Potentialverteilung Anlaß, wie sie durch die Messungen festgestellt wurde. Das Maximum der positiven Raumladung verschiebt sich dabei nur verhältnismäßig wenig und verursacht durch diese Verlängerung des Gebietes hoher Feldstärke eine geringe Vergrößerung der Potentialdifferenz „Kathode—Sonde 4". Dagegen ist die Verschiebung des Maximums der negativen Raumladung beträchtlich. Der Faradaysche Dunkelraum dehnt sich daher auf Kosten der positiven Säule aus und die Potentialdifferenz „Sonde 4—Sonde 3" wird stark verringert. Bei Umkehrung der Strömungsrichtung treten die entgegengesetzten Erscheinungen auf. Bei dieser Betrachtung ist nicht zu übersehen, daß auch die Verlagerung der negativen Raumladung durch die Verlagerung der positiven Ionendichte zustande kommt. Aus der gezeigten Verlagerung der Dichteverteilung der positiven Ionen in der Strömungsrichtung läßt sich somit die in Fig. 4b und c und Fig. 5 dargestellte Tatsache erklären, daß der im Gebiet „Sonde 4—Kathode" festgestellte Effekt

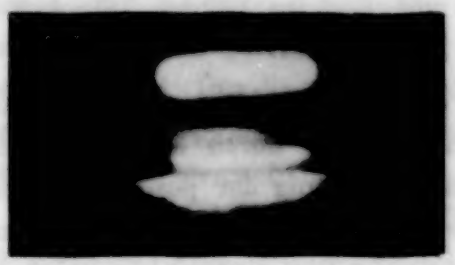
von entgegengesetztem Vorzeichen ist und den im Gebiet „Sonde 3—Sonde 4" auftretenden Effekt zum Teil kompensiert.

Zu dieser Tatsache der *Verlagerung* der Raumladungsmaxima kommt noch die Änderung der *Größe* der Raumladungen durch die veränderte Geschwindigkeit der Ionen. Im Falle der Bremsung der positiven Ionen z. B. wächst bei konstanter Stromdichte infolge der kleineren Geschwindigkeit der positiven Ionen der Wert der positiven Raumladung im negativen Glimmlicht. Dies führt zu einer Verstärkung des Knickes der Potentialkurve und damit zu einer Erniedrigung, gelegentlich sogar zu einer Umkehrung des Feldes im Faradayschen Dunkelraum, während im Falle der Beschleunigung der positiven Ionen der Knick der Potentialkurve an der Sonde 4 abgeschwächt wird, wie man aus Fig. 4a deutlich sieht. Aus derselben Figur sieht man auch, wie im Falle der Strömung auf die Anode zu das Gebiet negativer Raumladung mehr und mehr in Richtung auf die Anode zu vorrückt und dabei zu einer Krümmung des Potentialverlaufs in der positiven Säule Anlaß gibt.

§ 7. *Transversaleffekt.*

Um den Einfluß einer Gasströmung zu untersuchen, die senkrecht zu der Bahn der positiven Ionen und der Elektronen verläuft, wurde eine Anordnung verwendet, bei der die beiden Elektroden, zwei massive Messingelektroden mit einem galvanischen Überzug von Rhodium, sich in einem Abstand von 8,5 mm gegenüberstanden. Die beiden Elektroden waren 22 cm lang, ihr Profil war auf der Vorderseite nach Art des Rogowski-Profils abgerundet, wodurch verhindert wurde, daß die Entladung längs der Glaswand brannte. Auf der Rückseite waren sie zylindrisch und wurden an das Glasrohr angepaßt, so daß der für die Gasströmung verfügbare Querschnitt 1,7 cm^2 betrug. An den Enden waren die Elektroden abgeschrägt, um den Strömungswiderstand möglichst gering zu machen. Dem Querschnitt entsprechend betrug die maximale Strömungsgeschwindigkeit ungefähr 40 m/sec.

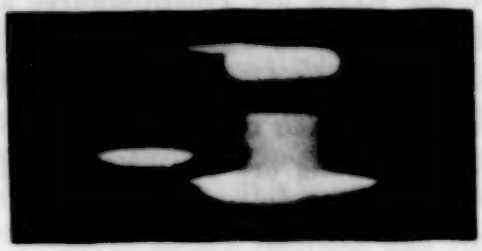
Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß, nachdem die Glimmentladung an irgendeiner Stelle gezündet hatte, die Entladung auch bei der höchsten Geschwindigkeit von 40 m/sec an derselben Stelle weiterbrannte und sich nicht etwa, wie man erwarten sollte, in Richtung der Strömung verschob. Der einzige sichtbare Einfluß war, daß die positive Säule zur Seite gebogen wurde und ihre Symmetrie zur Verbindungslinie Kathodenfleck—Anodenfleck verlor. Dieser Einfluß war bei Argon aus-



Nr. 1.
$p = 13{,}5$ mm, $v = 0$,
$i = 2{,}2$ mA, $V = 280$ Volt.

← Strömung

Nr. 2.
$p = 12$ mm, $v = 27{,}5$ m/sec,
$i = 2{,}0$ mA, $V = 315$ Volt.



Nr. 3.
$p = 18$ mm, $v = 0$,
$i = 2{,}1$ mA, $V = 260$ Volt.

← Strömung

Nr. 4.
$p = 19$ mm, $v = 18$ m/sec,
$i = 2{,}1$ mA, $V = 270$ Volt.

Nr. 5.
$p = 70$ mm, $v = 0$,
$i = 1{,}3$ mA, $V = 417$ Volt.

← Strömung

Nr. 6.
$p = 80$ mm, $v = 0{,}8$ m/sec,
$i = 3{,}6$ mA, $V = 760$ Volt.

← Strömung

Nr. 7.
$p = 85$, $v = 5$ m/sec,
$i = 3{,}6$ mA, $V = 760$ Volt.

Fig. 6.

geprägter, weshalb photographische Aufnahmen dieser Erscheinung nur bei Argon gemacht wurden. Die Aufnahmen Nr. 1 bis 4 in Fig. 6 zeigen den Unterschied zwischen ruhendem und strömendem Gas bei zwei verschiedenen Drucken.

Auch aus diesen Aufnahmen sieht man, daß der Einfluß der Strömung am größten ist im Gebiet des Faradayschen Dunkelraumes und am Scheitel der positiven Säule, wo die Trägergeschwindigkeiten am kleinsten sind. Das Anodenglimmlicht steht nicht wie bei ruhendem Gas dem negativen Glimmlicht direkt gegenüber, sondern breitet sich in Richtung der Strömung weiter auf der Anode aus. Die positive Säule, die bei ruhendem Gas nie einen größeren Querschnitt hat als das negative Glimmlicht, verbreitert sich bei unveränderter Ausdehnung des negativen Glimmlichts deutlich in Richtung der Strömung. Brannte die Glimmentladung am Ende der Elektroden, so wurde eine Form der Entladung beobachtet, wie sie in den Aufnahmen 5 bis 7 der Fig. 6 wiedergegeben ist. Durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit konnte die Krümmung der positiven Säule beliebig geändert werden.

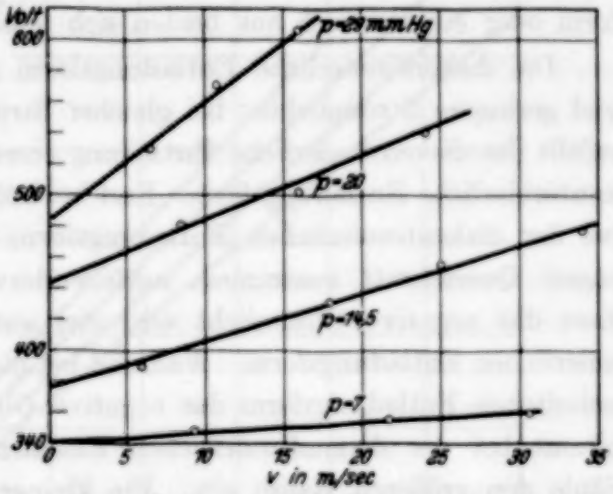


Fig. 7. Änderung der Brennspannung mit der Strömungsgeschwindigkeit in Luft ($i = 4{,}8$ mA.)

Der Einfluß der seitlichen Strömung auf den Verlauf der Strom-Spannungscharakteristiken besteht darin, daß sowohl bei Luft als bei Argon die Brennspannung durch die Strömung gesteigert wurde. Die Größe dieser Änderung für verschiedene Drucke zeigt Fig. 7.

Man ersieht aus dieser Figur, daß bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Änderung der Brennspannung mit dem Druck stark zunimmt. Das Ergebnis dieser Messungen — Erhöhung der Brennspannung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem Strom — läßt sich so erklären, daß je mehr positive Ionen infolge der Strömung aus der Entladungsbahn ausscheiden, ein desto größerer Gradient für die Neuerzeugung der Ladungsträger sorgen muß, was mit den Forderungen der Diffusionstheorie in Einklang ist.

Von dieser kontinuierlichen Entladungsform völlig verschieden, sowohl was das Aussehen der Entladung als ihr Verhalten der Strömung gegenüber betrifft, sind die diskontinuierlichen Entladungen.

Wie schon in § 4 erwähnt, schlägt beim Durchlaufen der Strom-Spannungscharakteristik die reine Glimmentladung in eine andere Entladungsform um. Auf dem steil fallenden Ast der Charakteristik brennt sie als diskontinuierliche, auf dem vorwiegend horizontalen Ast als kontinuierliche Entladung. Das Übergangsgebiet besitzt meist eine endliche Breite, die von verschiedenen der Messung nicht zugänglichen Größen abhängig ist und innerhalb dessen bald die eine, bald die andere Entladungsform oder ein Gemisch aus beiden sich einstellt.

Die diskontinuierliche Entladungsform ist charakterisiert durch eine viel geringere Stromdichte; bei gleicher Stromstärke und gleichem Druck erfüllt die diskontinuierliche Entladung einen viel größeren Raum als die kontinuierliche Entladungsform. Erst bei höheren Drucken zieht sich auch bei der diskontinuierlichen Entladungsform die positive Säule auf einen engen Querschnitt zusammen, auffallenderweise ist aber im Verhältnis dazu das negative Glimmlicht sehr viel ausgedehnter als bei der kontinuierlichen Entladungsform. Während bei niederen Drucken bei der kontinuierlichen Entladungsform das negative Glimmlicht sehr ausgedehnt ist, nimmt bei der diskontinuierlichen Entladungsform die diffuse positive Säule den größeren Raum ein. Ein kleiner Faradayscher Dunkelraum ist auch bei der diskontinuierlichen Entladung stets vorhanden. Infolge der geringen Stromdichte ist die Leuchterscheinung auch bedeutend lichtschwächer, die Farbe der sonst rötlichen positiven Säule ist blaßblau.

Die Frequenz der diskontinuierlichen Entladung steigt mit wachsendem Strom, was ganz natürlich erscheint, da bei konstanter Kapazität der Elektroden die Zündung dann einsetzt, wenn eine bestimmte, stets gleich große Ladungsmenge auf die Elektroden gebracht wurde. Man wird also richtiger sagen, daß die Frequenz der Entladung mit der Verkleinerung des Vorschaltwiderstandes wächst. Dieses und auch das Aussehen ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Geffken[1]).

Im Gegensatz zu der kontinuierlichen Entladung wurde die diskontinuierliche Entladung als Ganzes von der Strömung mitgerissen, sobald sich die positive Säule bei genügend hohem Druck — von ungefähr 10 mm Hg an — einigermaßen zusammengeschnürt hatte. Diese Wanderung der diskontinuierlichen Entladung geschah mit derselben Geschwindigkeit, mit

[1]) H. Geffken, Phys. ZS. **26**, 241, 1925.

der die Luft durch das Entladungsrohr strömte. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wurde dabei wieder aus den Angaben der Gasuhr berechnet, während die Wanderungsgeschwindigkeit der Glimmentladung mit Hilfe eines Drehspiegels festgestellt wurde. Fig. 8 zeigt das Ergebnis der Messungen bei verschiedenen Drucken.

Durch die Tatsache, daß die diskontinuierliche Entladung von der Strömung über die ganze Strecke der 22 cm langen Elektroden mitgeführt

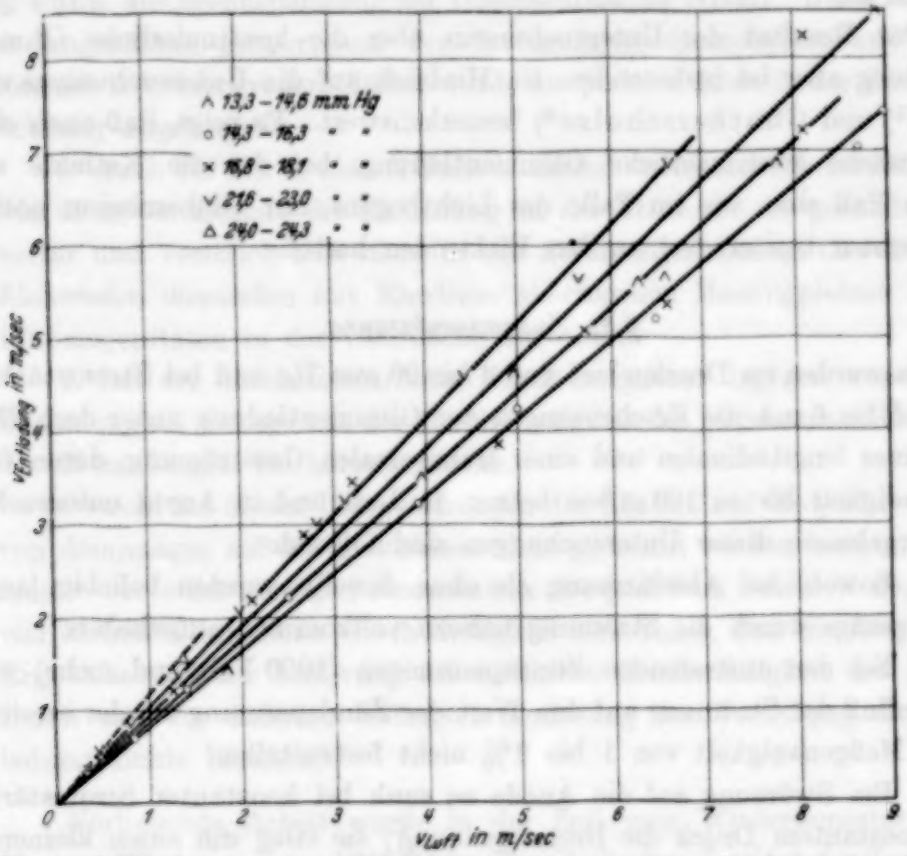


Fig. 8. Geschwindigkeit der von der Luftströmung mitgerissenen diskontinuierlichen Entladung in Funktion der Luftgeschwindigkeit.

wird, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die innerhalb der Fehlergrenze von 10 bis 15% mit der Strömungsgeschwindigkeit der Luft übereinstimmt, könnte der Gedanke nahegelegt werden, daß zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Entladungsform auch insofern ein Unterschied bestehe, als die diskontinuierliche Entladung auch während der Brenndauer von der Luftströmung mitgerissen wird. Denn würde nur jedesmal während der Lösch- oder Aufladedauer die abklingende Ionenlawine mit der Luftgeschwindigkeit weitergeführt, so müßte sich die Wanderungsgeschwindigkeit auf alle Fälle immer kleiner als die Strömungsgeschwin-

digkeit ergeben. Da aber das Verhältnis der Löschdauer zur Brenndauer bei der diskontinuierlichen Entladung nicht bestimmt wurde und eine Entladung denkbar ist, bei der die Brenndauer nur wenige Prozent der Löschdauer beträgt, so kann aus diesen Untersuchungen kein endgültiger Schluß gezogen werden; um so weniger, als die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung über den ganzen Querschnitt des Rohres voraussetzt, die nicht unbedingt sichergestellt ist.

Das Resultat der Untersuchungen über die kontinuierliche Glimmentladung aber ist insbesondere im Hinblick auf die Untersuchungen von Stolt[1]) und Güntherschulze[2]) bemerkenswert. Es zeigt, daß auch eine gewöhnliche kontinuierliche Glimmentladung, bei der die Kathode auf keinen Fall eine, wie im Falle des Lichtbogens, zur Glühemission nötige Temperatur besitzt, fest an den Elektroden haftet.

§ 8. Zusammenfassung.

Es wurden im Druckgebiet von 4 bis 90 mm Hg und bei Stromstärken von 0,5 bis 6 mA die Erscheinungen der Glimmentladung unter dem Einfluß einer longitudinalen und einer transversalen Gasströmung, deren Geschwindigkeit bis zu 100 m/sec betrug, in Luft und in Argon untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Sowohl bei Abschirmung als ohne dieselbe wurden beliebig lange Zündverzüge durch die Strömung nahezu vollkommen aufgehoben.

2. Bei den auftretenden Zündspannungen (1000 Volt und mehr) war ein Einfluß der Strömung auf den Wert der Zündspannung bei der erreichbaren Meßgenauigkeit von 1 bis 2% nicht festzustellen.

3. Bei Strömung auf die Anode zu sank bei konstanter Stromstärke und konstantem Druck die Brennspannung; sie stieg um einen kleineren Betrag bei Strömung auf die Kathode zu. Diese Änderung nahm bei steigender Strömungsgeschwindigkeit zuerst sehr rasch, dann langsamer zu. Der Unterschied der Brennspannungen bei Strömung auf die Anode zu und von ihr weg betrug bei Geschwindigkeiten von 80 bis 90 m/sec ungefähr 140 Volt bei einer Brennspannung in ruhender Luft von ungefähr 500 Volt. Die sichtbare Beeinflussung der Glimmentladung bestand in einer Verkürzung der positiven Säule im Falle der Strömung auf die Anode zu und in einer Verlängerung der positiven Säule im Falle der Strömung auf die Kathode zu auf Kosten des Faradayschen Dunkelraumes.

---

[1]) H. Stolt, ZS. f. Phys. **26**, 95, 1924; **31**, 240, 1925. — [2]) A. Güntherschulze, ebenda **28**, 325, 1924.

4. Der als Gradient bezeichnete konstante Potentialabfall in der positiven Säule wurde durch die Strömung umgewandelt in einen inkonstanten, nach dem Faradayschen Dunkelraum hin sich stetig verkleinernden Potentialabfall. In Luft war dieser Potentialabfall im Falle der Strömung auf die Kathode zu überall größer, bei Strömung auf die Anode zu überall kleiner als bei ruhender Luft.

5. Strömte das Gas senkrecht zu der Bahn der Ionen und Elektronen, so wurde die Brennspannung der Glimmentladung erhöht. Diese Erhöhung ist angenähert proportional der Strömungsgeschwindigkeit und ist bei höheren Drucken größer. Dabei wurde die positive Säule in der Strömungsrichtung abgebogen.

6. Auch bei den in diesem Falle höchsten erreichten Geschwindigkeiten von 40 m/sec brannte die Entladung an der Stelle, wo sie gezündet hatte, weiter und verschob sich nicht in der Strömungsrichtung, obwohl die als Elektroden dienenden mit Rhodium überzogenen Messingplatten keinerlei Inhomogenitäten in der Oberfläche aufwiesen.

7. Bei der diskontinuierlichen Entladungsform dagegen wanderte die Entladung als Ganzes mit der Geschwindigkeit des strömenden Gases längs der 22 cm langen Entladungsstrecke.

Obwohl bei diesen Untersuchungen der Einfluß auf die positiven Ionen von demjenigen auf die Elektronen nicht getrennt werden konnte, so kann man — trotz des geringen Stromanteils der positiven Ionen — wegen ihrer viel kleineren mittleren Geschwindigkeit annehmen, daß die festgestellten Ergebnisse auf der Änderung der mittleren Geschwindigkeit der positiven Ionen und der dadurch bedingten Änderung der Verteilung der Raumladungsdichte beruhen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1931/32 bis zum Wintersemester 1933/34 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt.

Herrn Prof. E. Regener danke ich für die Überlassung der Mittel des Instituts.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Braunbek verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine mannigfachen Ratschläge und sein stetiges förderndes Interesse, mit dem er an der Durchführung dieser Arbeit Anteil nahm.

Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenid-Kristalle.

Von **A. v. Hippel** in Istanbul.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1934.)

Es wird auf die Existenz einer zweiten Doppelbande im ultravioletten Eigenspektrum der Alkalihalogenide hingewiesen und gezeigt, daß durch die kristallographisch verschiedenen Raumgruppen von Kationen, die ein Anion umgeben, Bandenmaxima erzeugt werden können.

Hilsch und Pohl[1]) haben das ultraviolette Eigenspektrum der Alkalihalogenidkristalle bis in das nahe Schumann-Gebiet hinein ausgemessen und eine charakteristische Bandenstruktur festgestellt. In den Bromiden und Jodiden (Fig. 1) tritt eine Doppelbande I_b, I_a auf, deren Energiedifferenz $I_b - I_a$ praktisch nur durch das Halogen bestimmt wird. Sie beträgt bei den Bromiden etwa $\frac{1}{2}$ Volt, bei den Jodiden etwa 1 Volt. Erfahrungen mit den Halogenionen im Gaszustand[2]) und in wässeriger Lösung[3]) geben die von Pohl und Hilsch vorgeschlagene Deutung: Bei Abtrennung des Elektrons kann das Halogenatom in einem von zwei möglichen Grundzuständen zurückbleiben. Der stabile $2P_{\frac{3}{2}}$-Zustand des Dubletterms unterscheidet sich von dem metastabilen $2P_{\frac{1}{2}}$-Zustand bei Chlor um 0,11 Volt, bei Brom um 0,44 Volt, bei Jod um 0,94 Volt. Für Cl ist die Energiedifferenz zu klein, um sich im kontinuierlichen Absorptionsspektrum bei normalen Temperaturen getrennt abzuzeichnen. Für Br und J hingegen finden sich zwei Maxima mit etwa dem erwarteten Abstand im Gaszustand wie auch in wässeriger Lösung. Nach Fig. 1 bleiben die beiden Grundzustände des Halogenatoms auch im Kristallzustand erhalten. — Die Doppelbande I als Ganzes wird von Hilsch und Pohl dem Übergang des Elektrons vom Halogen in den Grundzustand des Alkaliatoms zugeordnet.

In Fig. 1 fällt eine Unsystematik auf: Nur beim CsJ schiebt sich zwischen die Maxima I_a und I_b ein weiteres Absorptionsmaximum ein. Da es beim CsBr nicht geschieht, läßt sich der raumzentrierten Struktur der Cäsiumsalze nicht die Schuld geben. Es muß ein anderer Grund vorliegen, der die ganze Reihe der Salze angeht.

Hilsch und Pohl numerieren die fünf Maxima des CsJ von 1 bis 5 durch und tabulieren die Messungen für die anderen Jodide so, als ob die

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930. — [2]) J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927. — [3]) J. Franck u. G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem., Haberband, **22**, 1928; G. Scheibe, l. c. **5**, 355, 1929.

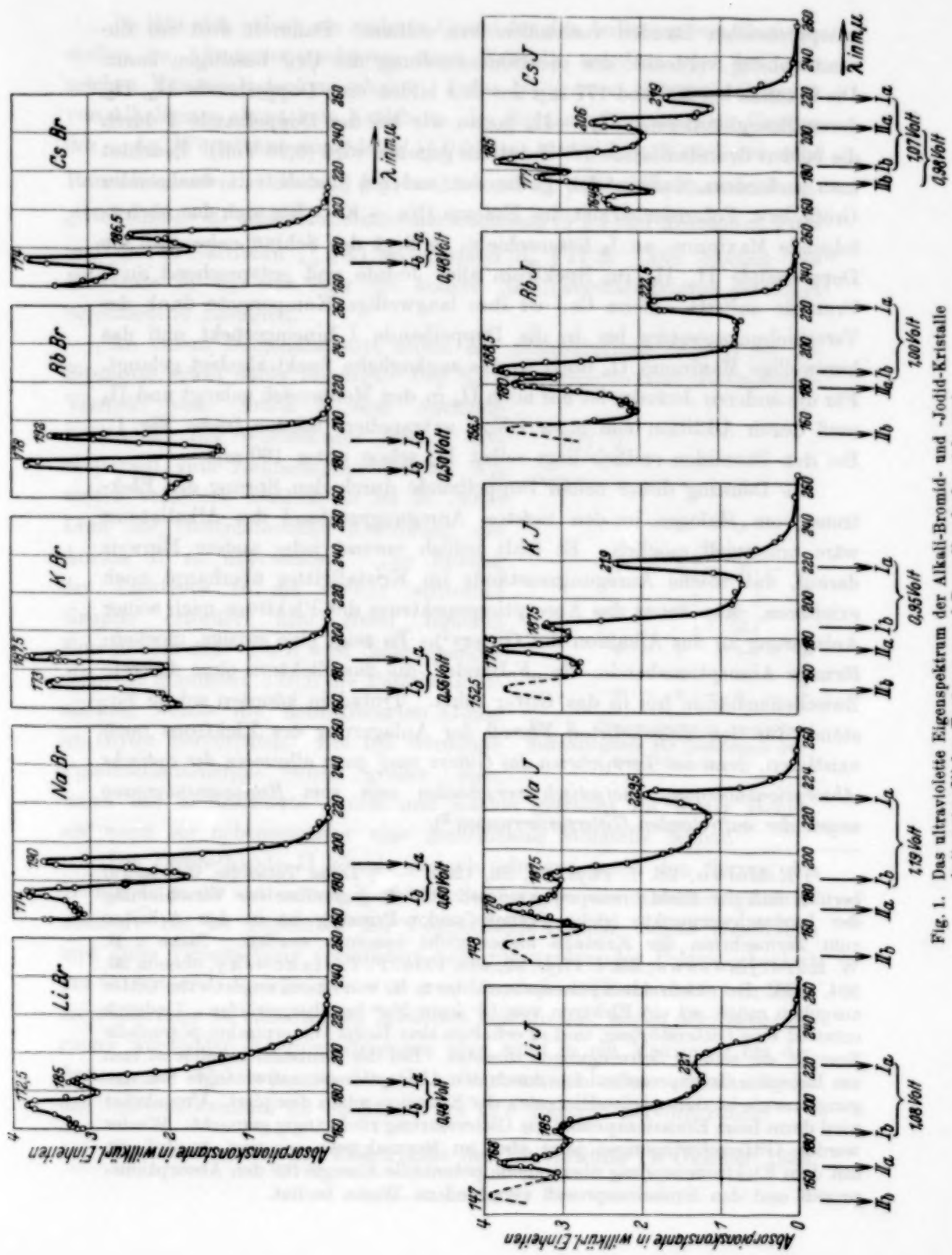


Fig. 1. Das ultraviolette Eigenspektrum der Alkali-Bromid- und -Jodid-Kristalle (mit mutmaßlicher Ergänzung und Doppelbandenbezeichnung).

entsprechenden Banden vorhanden sein sollten. Dadurch wird ein Zusammenhang verdeckt, der die Sonderstellung des Cs J beseitigen kann: Die Maxima bei 206 und 177 mμ des Cs J bilden eine Doppelbande II_a, II_b, deren Energiedifferenz $II_b - II_a$ genau wie bei der Doppelbande I durch die beiden Grundzustände des Jodatoms gegeben wird (0,98 Volt). Beachtet man außerdem, daß in der Reihe der anderen Jodide mit wachsender Größe bzw. Polarisierbarkeit des Kations (Na → K → Rb) sich das nächstfolgende Maximum an I_b heranschiebt, so liegt der Schluß nahe, daß die Doppelbande II_a, II_b im Spektrum aller Jodide und entsprechend auch Bromide auftritt. Beim Cs J ist ihre langwellige Komponente dank des Verschiebungsgesetzes bis in die Doppelbande I hineingerückt und das kurzwellige Maximum II_b noch in das zugängliche Spektralgebiet gelangt. Für die anderen Jodsalze ist nur noch II_a in den Meßbereich gelangt und II_b muß durch Addition von etwa 1 Volt extrapoliert werden (siehe Fig. 1). Bei den Bromiden endlich liegt selbst II_a schon unter 160 mμ.

Die Deutung dieser neuen Doppelbande durch den Sprung des Elektrons vom Halogen in den tiefsten Anregungszustand des Alkaliatoms wäre prinzipiell möglich. Es fehlt jedoch vorerst jeder andere Hinweis darauf, daß solche Anregungszustände im Kristallgitter überhaupt noch existieren. Man kennt das Absorptionsspektrum des Elektrons nach seiner Anlagerung an das Alkaliion des Gitters[1]). Es zeigt eine einzige, glockenförmige Absorptionsbande, die „*F*-Bande", die das Elektron ohne diskrete Zwischenzustände frei in das Gitter führt. Trotzdem könnten solche Zustände für den umgekehrten Prozeß der Anlagerung des Elektrons noch existieren, denn *im Termschema des Gitters muß ganz allgemein der optische Absorptionsübergang energetisch verschieden sein vom Emissionsübergang wegen der auftretenden Gitterverzerrungen*[2]).

---

[1]) E. Molwo, ZS. f. Phys. **85**, 56, 1933. — [2]) Diese Tatsache, die darauf beruht, daß der Elektronensprung schnell abläuft gegenüber der Verschiebung der Ionenschwerpunkte (siehe Franck-Condon-Prinzip), ist in den Arbeiten zum Termschema der Kristalle bisher nicht beachtet worden. Siehe z. B. W. Kurdrjiawzewa, ZS. f. Phys. **90**, 489, 1934; P. Tartakowsky, ebenda **90**, 504, 1934. Bei einem Absorptionsprozeß, der z. B. von einem ungestörten Gitter ausgehen möge, sei ein Elektron von Cl^- zum Na^+ herübergeworfen. Dadurch entsteht eine Gitterstörung, und es erhalten eine Reihe Gitterpunkte potentielle Energie, die sich in Schwingungen umsetzt. Bei der Emission handelt es sich um Phosphoreszenzprozesse. Die durch den Absorptionsprozeß erzeugte Schwingungsenergie ist daher beim Eintreten der Emission schon dissipiert. Umgekehrt wird dann beim Emissionsprozeß die Gitterstörung rückgängig gemacht. Wieder werden Gitterschwingungen jetzt aber im Normalgitter angeregt, so daß die mit dem Elektronensprung übertragene potentielle Energie für den Absorptionsprozeß und den Emissionsprozeß verschiedene Werte besitzt.

Es läßt sich jedoch ein anderer Grund für das Auftreten von Maximastellen im Absorptionsspektrum eines Kristalls angeben, der frei von solchen Existenzbedenken scheint: Jedes Halogenion hat *zwei* Gruppen von Alkaliionen als nächste Nachbarn. Im Steinsalzgitter ist es die Gruppe der sechs Würfelkantennachbarn $[\frac{1}{2}\,0\,0]$ im Abstand $a_w/2$ und der acht Raumdiagonalennachbarn $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$ im Abstand $a_w\sqrt{3}/2$. Im Cäsiumchloridgitter sind es die acht Raumdiagonalennachbarn $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$ im Abstand $a_w\sqrt{3}/2$ und die 24 Nachbarn $[\frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$ im Abstand $a_w\sqrt{11}/2$. Der Sprung des Elektrons in die eine oder die andere Nachbarschaftsgruppe erfordert verschiedene Energien.

An einem Diagonalschnitt durch das Steinsalzgitter (Fig. 2) sei die Situation etwas näher überlegt: Das Elektron gehe in dem umränderten Viereck vom Anion A zum Nachbarkation K_{I} der Würfelkante über. Soll es darauf zum Raumdiagonalnachbar K_{II} weiter befördert werden, so ist in erster Linie die elektrostatische Abstoßung des Anions B zu überwinden. Der Sprung des Elektrons in die weiter entfernte Gruppe erfordert also einen höheren Energieaufwand. Doch wird diese Energiedifferenz gemildert durch die Polarisationseffekte, welche die neutralisierten Atome im Gitter hervorrufen. Die frei werdende Polarisationsenergie wird größer sein, wenn das neutralisierte Anion und Kation getrennt im Gitter stehen, als wenn sie nebeneinander eine gemeinsame Störstelle bilden.

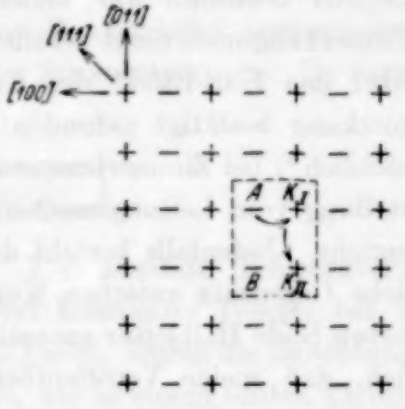


Fig. 2. Diagonalschnitt durch das Steinsalzgitter zur Diskussion der Doppelbanden.

Die Doppelbande II könnte danach sehr gut durch den Sprung des Elektrons in die entferntere Nachbarschaftsgruppe von Kationen gedeutet werden: Sie ist gegenüber der Doppelbande I nach Violett verschoben und diese Verschiebung vermindert sich mit wachsender Polarisierbarkeit der Gitterionen. Es wäre weiter zu erwarten, daß im Ultraviolett noch Elektronensprünge zu entfernteren Kationen anschließen, wegen der immer geringer werdenden Energiedifferenzen aber wohl in ein Maximum für den Sprung des Elektrons „in das Gitter" zusammenlaufen. Vielleicht ist das fünfte Maximum im Spektrum des Cs J dadurch hervorgerufen.

Istanbul, Institut für Elektrizität der Universität, 11. Oktober 1934.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerks
der Siemens u. Halske A.-G.)

Bemerkung zum Halleffekt von Kupferoxydul.

Von **O. v. Auwers** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 18. November 1934.)

In einem zusammenfassenden Bericht über die elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter teilt B. Gudden[1]) über das Vorzeichen des Hall-Effektes von Kupferoxydul auf Grund noch nicht veröffentlichter Versuche mit, daß es entgegen früheren Messungen positiv — also anomal — sein soll. Da das Vorzeichen einerseits von drei Beobachtern[2]) übereinstimmend negativ bestimmt war, andererseits die Unterlagen für die Guddensche Bemerkung noch nicht veröffentlicht sind, habe ich meine früheren Versuche über den Hall-Effekt des Kupferoxyduls wiederholt und Guddens Bemerkung bestätigt gefunden: der Hall-Effekt von Kupferoxydul ist tatsächlich[3]) bei Zimmertemperatur anomal — positiv —, wie es unserer Vorstellung vom Leitungsmechanismus der Halbleiter[4]) vielleicht besser entspricht. Jedenfalls besteht der vom Verfasser[5]) hervorgehobene befremdliche Gegensatz zwischen Kupferjodür und Kupferoxydul nicht; vielmehr haben beide Halbleiter anomales — positives — Vorzeichen. Es ist bedauerlich, daß meine Veröffentlichung — neben einer aus der Schule von Gudden — dazu beigetragen hat, daß eine falsche Vorzeichenangabe in die Literatur eingedrungen ist, zumal das Vorzeichen für andere[6]), besonders theoretische Arbeiten von entscheidender Wichtigkeit ist. Durch die

---

[1]) B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **13**, 237, 1934.

[2]) O. v. Auwers, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **9** [2], 297, 1930; W. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 195, 1930; W. Schottky u. F. Waibel, Phys. ZS. **34**, 859, 1933.

[3]) Die Bestimmung des Drehsinns der Äquipotentiallinien war seinerzeit durch diejenige *Verschiebung* einer Hallelektrode durchgeführt, die im Galvanometer einen *gleichsinnigen* Ausschlag hervorruft wie das Magnetfeld. Eine kurze Überlegung zeigt aber, daß die Verschiebung der Hallelektrode bei magnetisch nicht gestörten Äquipotentiallinien den entgegengesetzten Drehsinn vortäuscht wie die tatsächliche Drehung der Äquipotentiallinien durch das Magnetfeld. Hierauf ist die irrtümliche Angabe des Vorzeichens zurückzuführen.

[4]) C. Wagner, Phys. ZS. **32**, 641, 1931; H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932; **22**, 212, 1933; C. Wagner, ebenda **22**, 181, 195, 1933; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, ebenda, S. 226.

[5]) O. v. Auwers, l. c. S. 297.

[6]) Für die zitierte Arbeit des Verfassers ist die Frage des Vorzeichens belanglos gewesen.

Änderung des Vorzeichens dürfte manche bisher bestehende Schwierigkeit behoben sein, andererseits aber auch manche theoretische Spekulation in sich zusammenbrechen.

In diesem Zusammenhang verdient vielleicht noch ein weiterer Punkt der fraglichen Arbeit stärker hervorgehoben zu werden, der dort nicht klar genug zum Ausdruck gekommen ist. Die Frage des Einflusses des Lichtes auf den Hall-Effekt des Kupferoxyduls war dahin beantwortet worden, daß kein Einfluß des Lichtes auf die Hall-Spannung festzustellen sei[1]). Da die Hallspannung

$$E = \frac{R I \mathfrak{B}}{d}$$

ist (I = Primärstrom, $\mathfrak{B}$ = Induktion, d = Dicke der Cu_3O-Platte), sagt dies Ergebnis aus, daß RI eine Konstante ist. Da I aber proportional der Belichtung steigt[2]), muß der Hall-Koeffizient R umgekehrt porportional zur Lichtintensität oder zur Konzentration der Stromträger sein. Da nach dem Ansatz von J. Koenigsberger

$$R\sigma = 2{,}84 \cdot 10^9 \frac{l_{(v)}}{\sqrt{T}} \left(\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}\right)$$

ist (σ = Leitfähigkeit, l = freie Weglänge, T = absolute Temperatur), besagt die Konstanz der Hall-Spannung ε bei konstanter Temperatur T unmittelbar, daß die freie Weglänge l konstant bleibt. Durch die Belichtung wird also die *Zahl* der Stromträger vergrößert, wie es einem echten Photoeffekt entspricht.

[1]) Zu demselben Ergebnis sind später auch I. Kikoin u. M. Noskov (Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 531, 1933) gekommen.

[2]) O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. (5) **7**, 129, 1930.

Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse.

Von **Aug. Wendt** und **H. Heun** in Braunschweig[1]).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934.)

Das Spektrum des Funkens einer binären Legierung wird visuell beobachtet. Im Schwingungskreis des Funkens wird die Selbstinduktion verändert, bis eine Funkenlinie der einen Komponente gleich hell wie eine benachbarte Bogenlinie der anderen Komponente erscheint. An einer Zn–Cd-Legierung wird das Auftreten einer Entmischung an der Oberfläche beobachtet.

§ 1. Zu den wichtigsten Lichtquellen der Emissionsspektralanalyse gehört der elektrische Funke und besonders der kondensierte Funke mit Schwingungskreis. In zahlreichen Veröffentlichungen ist über seine Eignung für diesen Zweck und über die Vorzüge und Nachteile, die er anderen Lichtquellen gegenüber besitzt, berichtet worden[2]). Das gleiche gilt von den Vorsichtsmaßregeln, die bei seiner Benutzung anzuwenden sind. Diese beruhen zum größten Teil auf der verschiedenen Abhängigkeit seiner Spektrallinien von den Entladungsbedingungen. Das Intensitätsverhältnis zweier Linien wird durch wechselnde elektrische Bedingungen bekanntlich am stärksten geändert, wenn die Linien verschiedenen Ionisierungsstufen des Atoms angehören[3]). Aber auch zwischen Linien des gleichen Spektrums, also zwischen Linien des Bogen- oder desselben Funkenspektrums, können beträchtliche Änderungen im gegenseitigen Helligkeitsverhältnis auftreten. Diese Eigenschaft ist zunächst, namentlich für quantitative Arbeiten, sehr störend; denn sie zwingt dazu, alle Faktoren, die die Entladung beeinflussen können, konstant zu halten. Daß man sie aber unter Umständen nutzbringend verwerten kann, hat Gerlach bei seiner schönen Methode der homologen Linien gezeigt, wo er gerade den großen Unterschied im Verhalten der Bogen- und Funkenlinien dazu benutzt, die richtige Einstellung der elektrischen Bedingungen zu kontrollieren. Diese werden nämlich so gewählt, daß zwei bestimmte benachbarte Linien, und zwar je eine Bogen- und Funkenlinie der Grundsubstanz der zu untersuchenden Legierung, gleiche Schwärzung hervorrufen.

---

[1]) Zusammenfassung. Nähere Einzelheiten siehe H. Heun, gleichnamige Dissertation, Braunschweig 1934. — [2]) Ausführliche Literaturangaben W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die quantitative Spektralanalyse; siehe auch Dissertation Heun — [3]) So kann man z. B. durch Vergrößerung der S. I. das Intensitätsverhältnis zwischen dem grünen Mg-Triplett und der blauen Funkenlinie 4481 auf den 200fachen Betrag des Wertes bringen, den es bei einer kleineren S. I. besitzt.

Auch wir machen bei unseren Untersuchungen von diesem unterschiedlichen Verhalten der beiden Liniengruppen Gebrauch. Aber die beiden Linien, deren Helligkeit verglichen wird, gehören bei uns zu verschiedenen Elementen. Und während bei Gerlach die gleiche Helligkeit der Linien nur anzeigt, daß die elektrischen Bedingungen richtig gewählt sind, das Konzentrationsverhältnis zwischen Grund- und Zusatzsubstanz aber aus der Intensitätsgleichheit eines anderen Linienpaares bestimmt wird, schließen wir aus den elektrischen Bedingungen, die unser Paar intensitätsgleich machen, direkt auf den Gehalt der Legierung. Diese Methode ist sicher, wenigstens in der von uns angewandten Form, weniger verwendungsfähig als das Gerlachsche Verfahren. Ihr Vorteil ist die große Schnelligkeit, mit der die Messung vorgenommen werden kann, und die Möglichkeit, stufenfrei zu arbeiten. Anderen ebenfalls stufenfreien Methoden gegenüber besitzt sie den Vorzug einer sehr einfachen Apparatur. Wir sind allerdings, wie diese, auf die Benutzung von Eichlegierungen angewiesen, halten es aber nach unseren Erfahrungen nicht für ausgeschlossen, daß man auf dem eingeschlagenen Wege auch zu einer absoluten Messung gelangen kann.

§ 2. Das Grundprinzip unserer Methode ist kurz das Folgende: Um das Konzentrationsverhältnis zweier Bestandteile einer Legierung zu bestimmen, wählt man aus ihrem Spektrum zwei benachbarte Linien aus, und zwar eine Bogenlinie des einen und eine Funkenlinie des anderen Metalls. Dann wird unter Festhaltung aller übrigen elektrischen Bedingungen die Selbstinduktion (SI.) des Schwingungskreises so lange geändert, bis beide Linien gleich hell erscheinen. Die Größe der hierzu erforderlichen SI. bildet ein Maß für das Mischungsverhältnis. Die Grundlage für dieses Vorgehen ist durch eine große Anzahl von Meßreihen des einen von uns gegeben, bei denen für verschiedene Linien die Abhängigkeit der Helligkeit von den einzelnen, die Entladung bestimmenden Faktoren direkt photoelektrisch gemessen wurden. Die Brauchbarkeit wurde im wesentlichen an einer Legierung von Cd in Zn erwiesen, bei der in der Zn II-Linie 4924 ($4\,^2D_{5/2} - 4\,^2F_{5/2}$) und der Cd I-Linie 5086 ($5\,^3P_2 - 6\,^3S_1$) ein sehr geeignetes Linienpaar vorhanden ist, das wegen seiner Lage im sichtbaren Spektralgebiet visuelle Beobachtung gestattet.

Die untenstehende Fig. 1 gibt einen Überblick über das Helligkeitsverhältnis dieser beiden Linien bei verschiedenen Werten der SI. Sie gilt für eine Kapazität von 1000 cm und wurde in folgender Weise gewonnen: Zunächst wurde die Helligkeit der Zn II-Linie, wie sie sich aus den oben erwähnten Messungen ergibt, als Funktion der SI. dargestellt. Auf dieser

— mit I bezeichneten — Kurve wurden durch kleine Kreise die Werte der SI. bezeichnet, bei der beide Linienpaare gleich hell erscheinen, und durch diese Punkte Helligkeitskurven für die Cd-Linie gelegt, wie sie sich aus den an reinem Cd gemessenen Werten durch passende Wahl des Maßstabes ergeben.

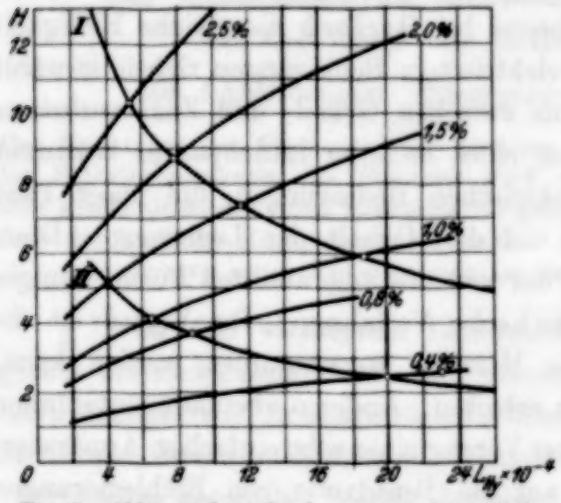


Fig. 1. Abhängigkeit der bezogenen Intensität der Zn II-Linie und der Cd I-Linie von der Selbstinduktion.

Man erkennt, wie die Schnittpunkte der beiden Helligkeitskurven mit abnehmender Konzentration nach größeren SI.-Werten rücken. Interessant ist hierbei noch, daß die Ordinatenmaßstäbe für die Cd-Linie sich fast genau wie die Konzentrationen verhalten. Die Intensität dieser Linie scheint also direkt proportional mit dem Cd-Gehalt anzuwachsen, was bei der starken Selbstumkehr dieser Linie nicht ohne weiteres zu erwarten war.

Auf die Kurve II soll weiter unten eingegangen werden.

§ 3. Es folgen zunächst einige Angaben über die verwandte Apparatur. Zur Funkenerzeugung diente ein Induktorium mit rotierendem Quecksilberunterbrecher. Die sekundliche Funkenzahl ließ sich zwischen 10 und 100 variieren. Der Primärstrom wurde so eingestellt, daß ein glatter Funkenübergang ohne Partialfunken stattfand (1,5 bis 2,0 Amp. bei 110 Volt Primärspannung). Den Kondensator bildeten Leidener Flaschen, die durch Neben- und Hintereinanderschalten Kapazitäten von 650 bis 5200 cm herzustellen erlaubten. Die Induktivität bestand aus einer einlagigen, aus blankem Kupferdraht gewickelten Spule mit folgenden Abmessungen: Höhe 100 cm, Durchmesser etwa 25 cm, Anzahl der Windungen 200, Gesamtinduktivität $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Henry. Durch einen an der Spule entlanggleitenden Kontakt ließen sich beliebig viele Windungen einschalten. Zur Erhöhung der Funkenkonstanz war im Schwingungskreis noch ein Vorfunken mit Mg-Elektroden eingeschaltet.

Um eine gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes zu erreichen, wurde das Licht der Funkenstrecke durch eine Linse konzentriert und diese durch eine zweite Linse auf den Spalt abgebildet. Die spektrale Zerlegung erfolgte durch ein älteres Krüssches Universalspektroskop mit einfachem

60°-Prisma. Der Apparat besaß einen Okularspalt mit Backen, die der Krümmung der Linien angepaßt waren. Diese wurden so eingestellt, daß das gesamte Spektrum zu beiden Seiten der untersuchten Linien abgeblendet war.

§ 4. Bei der eigentlichen Messung wurde nun so vorgegangen, daß zunächst für verschiedene, bekannte Konzentrationen durch Entlanggleiten mit dem beweglichen Kontakt an der Spule die Windungszahl bestimmt wurde, bei der beide Linien dem Auge gleich hell erschienen. Dasselbe geschah für die unbekannte Legierung, deren Gehalt dann durch Interpolation bestimmt wurde. Dabei braucht der Wert der SI. nicht bekannt zu sein, es genügt, wenn man die Zahl der Windungen kennt. Noch besser ist es, mit der reziproken Windungszahl zu rechnen, da dann die Kurven für die Konzentrationen fast geradlinig werden (siehe Eichkurven Fig. 3). Es ist natürlich klar, daß die Kapazität dabei nicht geändert werden darf[1]), da eine Vermehrung derselben umgekehrt wie eine Vergrößerung der SI. wirkt. Inwieweit eine Änderung der anderen Größen die Gleichheitseinstellung beeinflußt, wurde durch besondere Untersuchungen festgestellt.

Zunächst ergab sich, daß die Funkenzahl ohne Einfluß auf die Messung ist, sofern man einen gewissen Wert nicht überschreitet. Die Grenze ist durch die starke Erhitzung der Elektroden bei zu hoher Funkenzahl gegeben. Sie wird aber erst dann gefährlich, wenn das bekannte Umschlagen der Entladung eintritt, was sich aber sofort an dem veränderten Funkengeräusch und dem völlig anderen Aussehen der Entladung und ihres Spektrums bemerkbar macht.

Auch die Elektrodenform war für die Messung unerheblich, obwohl sie weitgehend geändert wurde. Man muß aber dafür sorgen, daß die Ansatzstellen des Funkens durch die Anordnung der Elektroden nicht verdeckt werden; denn die Linien des Funkenspektrums werden im allgemeinen in der Nähe der Elektroden stärker emittiert als in der Mitte der Funkenstrecke. Je größer die SI. wird, um so mehr zieht sich das Gebiet, aus dem Funkenlinien — besonders solche hoher Anregung — ausgesandt werden, nach den Elektroden zurück. Ist nun die Ansatzstelle des Funkens verdeckt, so werden die Funkenlinien relativ stärker geschwächt als die Bogenlinien. Auch dieser Fehler läßt sich leicht vermeiden. Zu beachten ist jedoch die Länge des Funkens. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, nimmt die zur Ein-

[1]) D. h. an der eingeschalteten Kapazität darf nichts geändert werden. Eine Änderung der Schließungskapazität und eine eventuelle Frequenzabhängigkeit der Hauptkapazität ist unschädlich, da diese Änderung bei der Eichung mit erfaßt wird.

stellung auf gleiche Helligkeit erforderliche Windungszahl sowohl bei kleinen wie auch bei größeren Abständen der Elektrode ab, bleibt jedoch zwischen etwa 2,5 und 3,5 mm ziemlich konstant. Arbeitet man mit einer Funkenlänge von etwa 3 mm, so ist eine Fälschung der Messung durch eine etwas veränderte Funkenlänge nicht zu befürchten.

Aus Fig. 2 kann man weiter ersehen, daß man auch den Einfluß der Länge der Vorfunkenstrecke praktisch beseitigen kann, wenn man diese mindestens 10 mm lang macht. Reicht die verfügbare Spannung hierfür nicht aus, so muß allerdings auf gleichbleibende Länge geachtet werden.

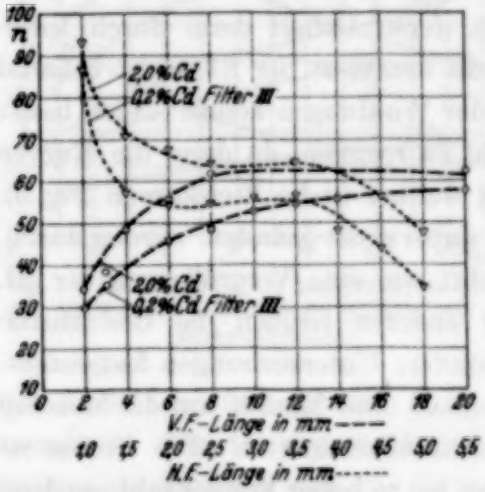


Fig. 2. Einfluß der Länge des Haupt- und Vorfunkens auf die Einstellung. Bei der Untersuchung des Einflusses der Hauptfunkenlänge betrug die Vorfunkenlänge 10 mm, bei der Untersuchung der Vorfunkenlänge betrug die Hauptfunkenlänge 2,5 bis 3 mm.

Da die beiden Linien immerhin einen merkbaren Farbunterschied zeigen, prüften wir ferner, inwieweit die Einstellung durch die individuelle Farbempfindlichkeit geändert wird. Zu dem Zwecke wurden Einstellungsreihen von verschiedenen Beobachtern vorgenommen. Hierbei stellten sich nur geringe Abweichungen heraus. Für die Messung kommen diese überhaupt nicht in Betracht, wenn Eichlegierungen und zu analysierende Substanzen von dem gleichen Beobachter abgestellt werden. Es konnte auch kein Purkinje-Effekt bei Schwächung der Helligkeit nachgewiesen werden. Es ist jedoch vorteilhaft, während einer Meßreihe die Stellung der Okularblenden nicht zu ändern, damit nicht benachbarte Linien durch Kontrastwirkung stören.

§ 5. Nach diesen Vorarbeiten wurden Eichkurven von 0,1 bis 2,5 Gew.-% Cd aufgenommen. Bei der Herstellung dieser Legierungen mußte große Sorgfalt auf eine gute Durchmischung verwandt werden, da infolge der subjektiven Beobachtungsweise sich jede kleine lokale Verschiedenheit sofort bemerkbar macht. Die oberen drei Kurven der Fig. 3 geben die Eichmessung für drei verschiedene Kapazitäten.

Bei der Aufstellung der Eichkurven stellte sich heraus, daß die Einstellung am schärfsten war, wenn die SI. zwischen 2 und $25 \cdot 10^{-4}$ H liegt. Das entspricht bei unserer Spule 35 bis 200 Windungen. Die Grenzen

hängen etwas von der angewandten Kapazität ab. Bei zu kleinen SI. macht sich das Auftreten von Luftlinien und das allgemeine Hellerwerden des Untergrundes störend bemerkbar. Bei größeren Werten wird die Einstellung immer unbestimmter. Der Grund hierfür ist, wie man aus Fig. 1 ersieht, daß die Helligkeitskurven der beiden Linien bei größerer SI. sich unter immer kleinerem Winkel schneiden. Den dadurch beschränkten Meßbereich kann man jedoch durch eingeschaltete Farbfilter wieder erweitern. Das ist von uns nach der Seite der kleineren Konzentrationen hin geschehen. Die betreffenden Eichkurven befinden sich ebenfalls in Fig. 3. Auch die Kurve II in Fig. 1 bezieht sich auf Messung mit Filter. Alles Nähere ist aus der Dissertation des einen von uns zu ersehen.

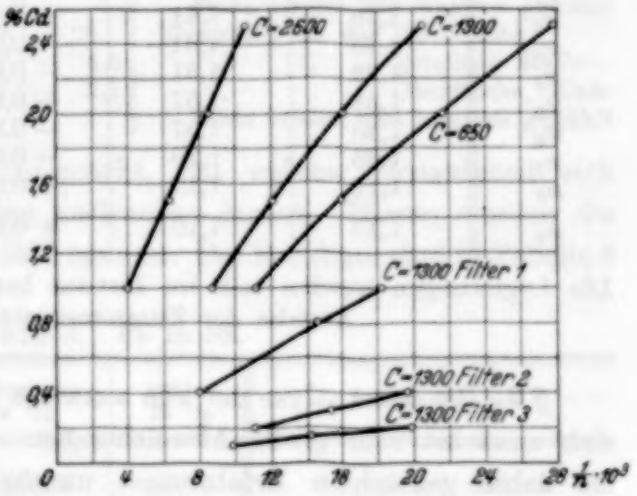


Fig. 3. Eichkurven für Cd in Zn für verschiedene Kapazitätswerte und verschiedene Filter.

Zusammenfassend kann über die Eichmessungen gesagt werden, daß man bei Berücksichtigung der wenigen oben erwähnten Punkte zu stets gut reproduzierbaren Einstellungen gelangt.

§ 6. Die umstehende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Analysen, die an Legierungen vorgenommen wurden, deren Gehalt an Cd dem Beobachter nicht bekannt war.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Gehalt einerseits und dem aus der Einwaage berechneten bzw. durch die chemische Analyse bestimmten Gehalt andererseits, sehr befriedigend. Auffällig ist, daß die meisten Werte etwas zu klein sind. Dies liegt zum Teil daran, daß der Gehalt durch geradlinige Interpolation zwischen benachbarten Eichpunkten bestimmt wurde. Wie man aus den Kurven der Fig. 3 erkennen kann, sind die Eichkurven in Wirklichkeit schwach gekrümmt. Berücksichtigt man diese Krümmung, so rücken die meisten Punkte herauf und die Übereinstimmung wird noch besser. Dies ist hier nicht geschehen, da wir keine so große Genauigkeit erwarteten. In Übereinstimmung mit Gerlach zeigte sich ferner, daß die Zumischung einer dritten und vierten Komponente keinen meßbaren Einfluß hatte (siehe die letzten drei Reihen der Tabelle 1).

Tabelle 1.

Legierung Nr.	%-Gehalt gemessen	Einwaage bzw. Analyse in %	Differenzen in %	Fehler in %	Legierung enthält noch
H_A	1,90	1,93	— 0,03	— 1,6	
H_B	0,92	0,96	— 0,04	— 4,2	
x_1	1,48	1,50	— 0,02	— 1,3	
x_2	1,76	1,81	— 0,05	— 2,8	
x_3	1,75	1,81	— 0,06	— 3,3	
x_4	1,77	1,81	— 0,04	— 2,2	
x_5	1,55	1,57	— 0,02	— 1,3	
x_6	1,48	1,57	— 0,09	— 5,7	
x_7	1,65	1,70	— 0,05	— 2,9	24 % Sn
x_8	1,12	1,10	+ 0,02	+ 2,2	10 % Sn
x_9	1,15	1,10	+ 0,05	+ 4,8	18 % Pb 9,1 % Sn

Die Legierungen wurden teils im Institut hergestellt, teils von auswärts mit Angabe der Zusammensetzung bezogen.

§ 7. Bei der Analyse der von auswärts bezogenen Legierungen zeigten sich zunächst sehr große Abweichungen. Diese konnten nach unseren bis dahin gemachten Erfahrungen unmöglich auf Meßfehlern beruhen. Die Elektroden waren bei diesen Untersuchungen so eingespannt, daß ihre ursprüngliche Oberfläche abgefunkt wurde. Wir überzeugten uns durch Abfeilen, daß der falsche Wert nur an der Oberfläche auftrat. Es wurden nun dünne Schichten von der Oberfläche abgeschliffen und die Zusammensetzung in verschiedener Tiefe gemessen (siehe Fig. 4). Es stellte sich heraus, daß die Konzentration nach innenhin in einer dünnen Schicht von etwa 0,05 mm schnell anwuchs. In größeren Tiefen wurde stets die gleiche Konzentration gemessen und der hier gefundene Wert stimmte mit der chemischen Analyse überein. Den gleichen Effekt konnten wir an unseren selbst hergestellten Legierungen dadurch hervorrufen, daß wir diese durch Abschrecken rasch erstarren ließen. Wurden sie jedoch langsam gekühlt, so ergab sich auch an der Oberfläche von Anfang an der richtige Wert. Ebenso konnte der Oberflächeneffekt an den abgeschreckten Legierungen und an den oben erwähnten Legierungen zum Verschwinden gebracht werden, wenn man diese bis in die Nähe des Schmelzpunktes erwärmte und sie dann langsam abkühlen ließ (Tabelle 2).

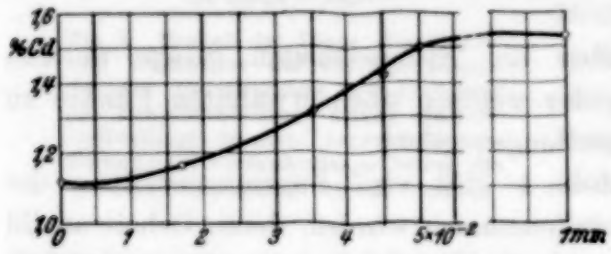


Fig. 4. Verteilung des Cd an der Oberfläche der Elektroden.

Tabelle 2.

Legierung Nr.	%-Gehalt gemessen	%-Gehalt laut Einwaage	Differenzen in %	Fehler in %	Bemerkungen
Nova	1,00	1,51	— 0,51	— 30	Gemessen an der Oberfläche
	1,54	1,51	+ 0,03	+ 2	„ „ „ gefeilten Stelle
	1,54	1,51	+ 0,03	+ 2	„ „ „ Oberfläche, Elektrode erhitzt und langsam gekühlt
x_6	1,13	1,52	— 0,39	— 26	Gemessen an der Oberfläche
	1,45	1,52	— 0,07	— 4,6	„ „ „ gefeilten Stelle
	1,49	1,52	— 0,03	— 2,1	„ „ „ Oberfläche, Elektrode erhitzt und langsam gekühlt

§ 8. Wir haben weiter untersucht, mit welcher Genauigkeit sich kleine Mengen Thallium in Zinn nachweisen lassen. Hierzu wurden die Sn-Linie 5333 und die Tl-Linie 5350 benutzt. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Pb in Sn.

%-Gehalt gemessen	%-Gehalt laut Einwaage	Differenzen in %	Fehler in %	Bemerkungen
0,095	0,100	— 0,005	— 5	$C =$ 650 cm
0,095	0,100	— 0,005	— 5	Von Mitarbeitern gemessen $C =$ 650 cm
0,098	0,100	— 0,002	— 2	$C =$ 1300 „
0,100	0,100	—	—	Von Mitarbeitern gemessen $C =$ 1300 cm
0,099	0,100	— 0,001	— 1	$C =$ 5200 „
0,108	0,099	+ 0,009	+ 9	$C =$ 1300 „
0,107	0,099	+ 0,008	+ 8	Von Mitarbeitern gemessen $C =$ 1300 cm
0,110	0,099	+ 0,010	+ 10	Von Mitarbeitern gemessen $C =$ 5200 cm
0,095	0,099	— 0,004	— 4	$C =$ 5200 „

In Tabelle 4 sind Analysen einer Legierung von Cd in Sn angegeben. Bei diesen wurden Cd 5086 mit Sn 5333 verglichen.

Tabelle 4. Cd in Sn.

%-Gehalt gemessen	%-Gehalt laut Einwaage	Differenzen in %	Fehler in %	Bemerkungen
0,920	0,903	+ 0,017	+ 2	
0,535	0,612	— 0,077	— 12	Elektrisch verbrannt
0,890	0,935	— 0,045	— 5	

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig angefertigt. Herrn Prof. Diesselhorst möchten wir auch an dieser Stelle für sein Interesse und sein stetiges Entgegenkommen unseren herzlichen Dank aussprechen.

Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen.

Von **J. A. M. v. Liempt** und **J. A. de Vriend** in Eindhoven (Holland).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1934.)

Die von G. J. Meyer abgeleitete Formel für die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen, die bis jetzt nur für dickere Schmelzsicherungen experimentell geprüft worden ist, wurde auf Grund von Messungen mit der Kathodenstrahlröhre auch für dünnere Schmelzsicherungen gültig befunden. — Die absolute Trägheitskonstante wurde für Kupfer, Zinn, Platin, Nickel, Mangannickel, Konstantan, Monel, Kruppin und Silberdrähte bestimmt.

Einleitung. Von G. J. Meyer wurde früher eine Formel für die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen abgeleitet, welche sich ursprünglich auf Zimmertemperatur befinden[1]).

$$t = C\,(q/I)^2,$$

wo

t die Schmelzzeit in Sekunden,
q der Querschnitt der Sicherung in cm^2,
I der Kurzschlußstrom in Amp.,
C die absolute Trägheitskonstante der Sicherung.

Die Formel ist nur gültig, wenn der Kurzschlußstrom den Grenzstrom der Sicherung mehrfach (nach Meyer für dicke Sicherungen wenigstens zweimal) übertrifft. Die Formel ist leicht abzuleiten, wenn man von der Tatsache Gebrauch macht, daß, falls der Kurzschlußstrom den Grenzstrom mehrfach übertrifft, die in der Sicherung entwickelte Joulesche Wärme praktisch hauptsächlich zur Temperaturerhöhung der Sicherung dient, und die durch Strahlung und Konvektion abgeleitete Wärme zu vernachlässigen ist. Falls weiter:

L die Länge der Sicherung in cm,
ϱ_{15} den spezifischen Widerstand bei 15^0 C in Ohm/cm,
T die Temperatur oberhalb 15^0 C,
S das spezifische Gewicht,
α der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes,
c die spezifische Wärme

bedeuten, gilt somit für die Wärmeentwicklung bei der Temperatur T in

[1]) G. J. Meyer, Zur Theorie der Abschmelzsicherungen. München und Berlin, Verlag von R. Oldenburg, 1906. S. 36; G. J. Meyer, Elektrische Kraftbetriebe und Bahnen. 1911, Heft 7; R. Swierstra, Theorie en praktijk der smeltveiligheden. Amsterdam, Verlag van Mantgem en van der Does, 1925. S. 32.

der Zeiteinheit dt:

$$\frac{0{,}24\, I^2 \varrho_{15} (1 + \alpha T) L}{q} dt = q L S c \, dT.$$

Durch Integration folgt:

$$t = \frac{9{,}6\, S c}{\varrho_{15} \alpha} \log (1 + \alpha T_s) \left(\frac{q}{I}\right)^2,$$

wo jetzt t die Schmelzzeit und T_s der Schmelzpunkt der Sicherung ist.

Die absolute Trägheitskonstante des Materials der Sicherung ist

$$C = \frac{9{,}6\, S c}{\varrho_{15} \alpha} \log (1 + \alpha T_s).$$

Man kann also den Wert der Konstante C auch im voraus berechnen; jedoch da c und α manchmal verwickelte Temperaturfunktionen sind, nur annähernd[1]).

So berechnet man z. B. für die Konstante C bei

Kupfer $= 960 \cdot 10^6$,
Silber $= 840 \cdot 10^6$,

während Meyer dafür experimentell fand:

Kupfer $= 1040 \cdot 10^6$,
Silber $= 757 \cdot 10^6$.

G. J. Meyer hat als Elektrotechniker sich in seinen Versuchen nur mit Sicherungen oberhalb 900 μ befaßt; da aber gerade in letzter Zeit die dünneren Sicherungen in Glühlampen eingebaut, mehr und mehr zum Schutz der Haussicherung Verwendung finden, haben wir uns in der vorliegenden Arbeit bemüht, die Richtigkeit der Meyerschen Formel auch für dünnere Sicherungen sicherzustellen und außerdem mehrere Werte für die Konstante C bei bis jetzt noch nicht gemessenen Materialien zu sammeln. Es werden nämlich für diesen letzten Zweck u. a. wegen der Korrosionsgefahr meistens andere Metalle oder Legierungen benutzt als für dickere Sicherungen üblich ist.

Meßmethode. Die Bestimmung von $C = t\,(I/q)^2$ läuft schließlich auf eine Messung von t, I und q hinaus. Dabei wird q, der Querschnitt von rundem Sicherungsdraht, durch Messung der Dicke mit einem Zeissschen Präzisionsmikrometer bestimmt.

I und t werden gleichzeitig aus einem Kathodenstrahlröhrendiagramm ermittelt, wobei die Zeitmarkierung in $^1/_{100}$ Sek. mit einer Neon-Wechselstromlampe erfolgt.

[1]) Wie schon früher angegeben, kann auch der Grenzstrom für jedes Material im voraus annähernd berechnet werden. J. A. M. v. Liempt, ZS. f. Phys. **86**, 387, 1933.

Fig. 1 gibt das benutzte Schaltungsschema. T_1 ist ein 35 kVA-Transformator, welcher primär an das 380 Volt-Wechselstromnetz angeschlossen ist, und sekundär Spannungen von 80 bis 220 Volt liefern kann. Der

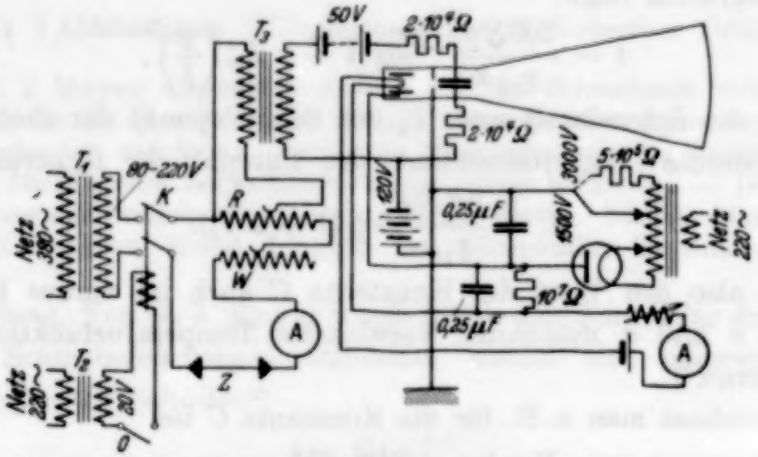


Fig. 1. Schaltungsanlage zur Messung von Zeit und Stromstärke.

Schalter K ist ein Klöckner-Relais[1]), das durch die Kontakteinrichtung 0 der Oszillographenkamera eingeschaltet wird, und das so eingestellt werden kann, daß zugleich mit dem Einschalten der Sicherung die photographische Platte von der Kamera abgeschossen wird.

Da der Kontakt der Oszillographenkamera keine hohe Spannung zuläßt, ist das Klöckner-Relais umgebaut und es wird die für das Einschalten nötige Energie einem gesonderten Transformator T_2 entnommen, der sekundär nur 20 Volt Spannung hat.

Der sekundäre Stromkreis des Transformators T_1 besteht weiter aus einem festen potentiometrisch abzweigbaren Widerstand R, einem Schiebewiderstand W, einem Amperemeter A und dem zu untersuchenden Sicherungsdraht Z, der zwischen zwei massive verstellbare Messingbacken gerade und horizontal ausgespannt wird. Der Spannungsabfall in R wird nach Auftransformierung (1 : 3) in dem Transformator T_3 nach den Ablenkplatten der Kathodenstrahlröhre geführt.

Die benutzte Kathodenstrahlröhre wurde mittels eines Netzanschlußgeräts, das die Spannung für Kathode, Anode und Wehnelt-Zylinder liefert, und eines Akkumulators für die Heizspannung der Kathode betrieben.

Wir haben untersucht, unter welchen Umständen die Abweichungen des Flecks auf dem Fluoreszenzschirm der Röhre linear und symmetrisch bezüglich der Spannung auf den Ablenkplatten sind. Dazu können wir sagen, daß zwei Bedingungen erfüllt werden müssen.

---

[1]) Von uns umgebautes Schaltgerät von F. Klöckner in Köln-Bayenthal.

1. Anwendung einer Vorspannung der Ablenkplatten gegen Erde. Wie aus unserer Schaltung ersichtlich, haben wir eine negative Spannung von 120 Volt gegen Erde benutzt.

2. Der Gebrauch einer Vorspannung von ungefähr 50 Volt zwischen den Platten untereinander, damit der Elektronenstrahl aus der Mitte der Platte herausgerückt wird[1]). Dadurch entsteht eine Ablenkung des Flecks, aber durch Anwendung eines Lautsprechermagneten wird der Nullstand des Elektronenstrahls wieder auf die Mitte des Schirmes zurückgeführt. Die ganze Schaltung der Röhre mit Netzanschlußgerät ist in die Figur mit aufgenommen.

Die Ablenkung des Elektronenflecks auf dem Schirm bei diesen Maßnahmen wurde als Funktion der Plattenspannung auf 0,2 mm genau mit einem Kathetometer bestimmt; die Abweichung ist vollkommen linear und symmetrisch.

Vor jeder Messung wird annähernd der Grenzstromwert der Sicherung mit dem Amperemeter A gemessen, also ohne Einschaltung der Kathodenstrahlröhre und bei konstant eingeschaltetem Relais. Die späteren Messungen erfolgen dann mit einer Stromstärke, welche 5-, 10- und 15mal größer ist als der Grenzstrom. Dazu wurde erst nach Kurzschluß von Z, der Widerstand von W so eingestellt, daß die Stromstärke auf die gewünschte Stärke kam. Dann wurde die Kathodenstrahlröhre eingeschaltet und der Kontakt R verschoben, bis der Ausschlag des Kathodenstrahlflecks die verlangte Größe erreichte (ungefähr übereinstimmend mit 45 Volt Spannung auf den Ablenkplatten).

Während Z nun noch kurzgeschlossen ist, wird ein bekannter Strom, der auf A abgelesen wird, hindurchgeschickt und davon ein Oszillogramm aufgenommen. Dies gibt uns die Beziehung zwischen Stromstärke und Ausschlag des Kathodenflecks.

Jetzt wird bei im übrigen unveränderten Verhältnissen die Sicherung Z eingeschaltet, und wieder ein Oszillogramm aufgenommen. Da der Widerstand der Sicherung im Verhältnis zu den Widerständen W und R gering ist, wird die Stromstärke nur wenig von der vorherigen verschieden sein. Überdies haben wir, falls nötig, den Widerstand W um den gleichen Betrag erniedrigt, welcher dem Widerstand der Sicherung entsprach. Dies ist auch besonders darum von Interesse, weil der Widerstand R nicht vollkommen induktionsfrei ist und deshalb der Spannungsabfall in R nicht genau linear mit der Stromstärke in R verläuft. Der genaue Wert der Stromstärke

[1]) Schon angegeben von F. Bedell u. J. Kuhn, Phys. Rev. **36**, 993, 1930.

folgt aus der Ausmessung des Oszillogramms. Diese Messung wird mehrfach wiederholt und daraus der Mittelwert genommen.

Die Zeit wird, wie schon erwähnt, durch Mitphotographieren einer Neonlampe von 50 Per. Wechselstrom gemessen. In Fig. 2 findet man ein Ausführungsbeispiel eines auf diese Weise erhaltenen Oszillogramms. Oben befindet sich die Eichung des Stromwertes, unten das Durchschmelzdiagramm. Dabei ist noch zu erwähnen, daß in den seltenen Fällen, wo die Zeitdauer kürzer war als rund ein Viertel der ganzen Periode, die auf obigem Wege erhaltene Stromstärke mit $\sqrt{2}$ multipliziert wurde, weil wir es nicht mit der effektiven Stromstärke, sondern mit der momentan wirklichen Stromstärke zu tun haben.

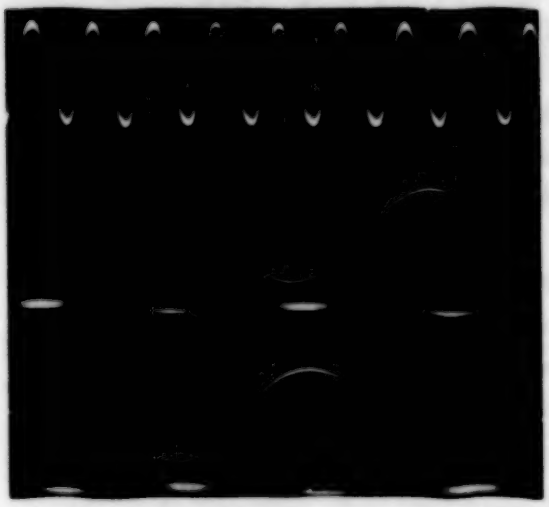


Fig. 2. Beispiel der erhaltenen Oszillogramme.

Auch in den seltenen Fällen, daß beim Durchschmelzen der Sicherung Bogenbildung in der Luft auftrat, ist der Teil, der mit der Bogenbildung zusammen kam, nicht mitgerechnet.

Unsere ersten Messungen beabsichtigten, festzustellen, ob die Konstante C von der Größe des Kurzschlußstromes und der eingesetzten Länge der Sicherung abhängig war, obwohl der letzte Einfluß bei unseren dünnen Sicherungen sicher kleiner zu erwarten war als bei den Versuchen von G. J. Meyer. Die Messungen sind an Mangannickeldrähten (Nickel mit 2% Mn) in Längen von 20, 75 und 150 mm, mit Kurzschlußströmen (I) des 5-, 10- und 15fachen des Wertes des Grenzstromes (I_g); und bei Längen von 75 mm auch mit einem Kurzschlußstrom des 3fachen des Grenzstromes ausgeführt. Diese letzte Messung war wegen der größeren Schmelzzeit mit unserer Apparatur schwierig ausführbar, so daß wir sie nicht auf die anderen Längen ausgedehnt haben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Oberhalb $I = 3\,I_g$ ist also der Wert von C als konstant zu betrachten. Auch ein Einfluß der Länge oberhalb 2 cm macht sich nicht bemerkbar. Da aber bei 2 cm Länge manchmal Bogenbildung auftrat und wir andererseits den Widerstand der Sicherung so niedrig wie möglich halten wollten, sind

Tabelle 1. $C \cdot 10^{-6} =$

Dicke in μ	Länge 2 cm			Länge 7,5 cm				Länge 15 cm		
	5 I_g	10 I_g	15 I_g	3 I_g	5 I_g	10 I_g	15 I_g	5 I_g	10 I_g	15 I_g
144	214	192	230	220	236	235	202	276	266	276
151	245	212	228	250	230	244	248	283	218	256
160	236	226	352	245	236	247	318	278	238	228
168	238	150	226	242	254	183	187	216	220	262
177	268	312	268	245	252	268	220	259	217	252
198	216	239	260	230	252	281	232	214	203	226
Mittel:	236	222	261	239	244	244	235	254	227	250

alle folgenden Messungen mit 7,5 cm Länge und mit $I = 10\, I_g$ durchgeführt. Bei diesem Kurzschlußstrom ist erstens die Schmelzzeit von der Größenordnung von $^1/_{100}$ Sek., so daß auch die Genauigkeit der Zeitmessung dabei größer wird, zweitens ist sie besser dem technischen Zweck dieser Arbeit angepaßt. Trotzdem ist das Endergebnis, daß unsere individuellen Messungen nach der Berechnung keine größere Genauigkeit haben als $\pm$ 10 bis 17%.

In bezug auf die Zeitmessung muß man noch immer mit einem Fehler von 0,0003 Sek. (d. h. 1 bis 10%) rechnen, die Drahtmessungen sind auf 1 μ (d. h. 1 bis 3%) genau, der Fehler in der Stromstärke beim Ausmessen des Oszillogramms beträgt ungefähr 5% (d. h. 10%), so daß man schließlich nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung in den Endergebnissen einen Fehler von 10 bis 17% bei jeder Einzelmessung anzunehmen hat. Daß der Fehler manchmal größer gefunden wird, muß auf mechanische Fehler und Unrundheit der Drähte oder auf an der Luft eintretende unregelmäßige Oxydation zurückgeführt werden.

Die folgenden Tabellen 2 bis 13 geben schließlich das Resultat der Messungen an verschiedenen Drähten. Dabei ist der mittlere Fehler des Mittelwertes nach Gauß aus den wirklich gefundenen Zahlen in Einheiten des Resultates berechnet.

In Tabelle 12 findet man das Endergebnis; in der dritten Spalte sind die früher von Meyer gefundenen Zahlen aufgeführt.

Die C-Werte stimmen für Kupfer und Silber sehr gut überein; bei Zinn und Nickel treten Abweichungen auf.

In Tabelle 13 findet man schließlich die Durchschmelzzeit, berechnet für viel gebrauchte Sicherungen von 2,5 Amp. Grenzstrom verschiedener Materialen für $I = 20$ und $I = 30$ Amp.

Tabelle 2. Kupfer (elektrolytisch).

d in μ	I_g in Amp.	I in Amp.	t in Sek.	$C \cdot 10^{-6}$	Berechneter Fehler der Einzelmessung %
100	3,1	32	0,0065	1080	± 14
		$24\sqrt{2}$	0,0049	915	± 14
113	3,7	33	0,0087	940	± 13
		$25\sqrt{2}$	0,0055	682	± 14
123	4,1	44	0,0100	1370	± 13
		41	0,0080	955	± 13
130	4,4	45	0,0084	965	± 13
		51	0,0062	915	± 14
136	4,8	51	0,0108	1330	± 13
		51	0,0069	850	± 13

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (1000 \pm 67) \cdot 10^6$

Tabelle 3. Silber (reines Silber mit $\varrho_0 = 1{,}62 \cdot 10^{-6}$ Ohm · cm).

96	3,0	$26\sqrt{2}$	0,0036	916	± 16
		$20{,}5\sqrt{2}$	0,0025	804	± 17
110	3,4	36	0,0050	716	± 14
		34	0,0052	665	± 14
116	3,6	$28\sqrt{2}$	0,0036	512	± 16
		$28{,}5\sqrt{2}$	0,0045	657	± 14
123	4,1	44	0,0058	796	± 14
		41	0,0056	667	± 14
139	4,6	$36\sqrt{2}$	0,0050	565	± 14
		48	0,0062	620	± 14
143	5,0	50	0,0097	940	± 13
		44	0,0098	735	± 13

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (716 \pm 38) \cdot 10^6$

Tabelle 4. Platin (reines Platin von Johnson Matthey & Co.).

130	2,7	25	0,0056	199	± 14
		23	0,0098	294	± 13
140	2,9	31	0,0052	211	± 14
		29	0,0068	241	± 14
150	3,2	29,5	0,0102	284	± 13
		27,5	0,0102	248	± 13
160	3,5	37,5	0,0070	244	± 13
		30	0,0100	222	± 13
170	3,8	35,5	0,0081	197	± 13
		35,5	0,0077	188	± 13
179	4,0	33	0,0128	220	± 13
		42,5	0,0068	194	± 14
190	4,4	40	0,0091	181	± 13
		40	0,0103	206	± 13
200	4,7	44	0,0153	300	± 12
		44	0,0160	314	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (234 \pm 10) \cdot 10^6$

Tabelle 5. Zinn (reines Bankazinn 100%).

d in μ	I_g in Amp.	I in Amp.	t Sek.	$C \cdot 10^{-6}$	Berechneter Fehler der Einzelmessung %
140	1,2	12,5	0,0067	44	± 13
		12	0,0070	43	± 13
174	1,6	16	0,0080	36	± 13
		14,5	0,0145	54	± 12
200	1,9	18,5	0,0138	48	± 12
		18,5	0,0145	50	± 12
235	2,1	23,5	0,0192	56	± 12
		23,5	0,0177	52	± 12
258	2,4	27,5	0,0172	48	± 12
		27,5	0,0172	48	± 12
284	3,0	34,5	0,0161	48	± 12
		34,5	0,0162	48	± 12
325	3,3	40	0,0171	40	± 12
		39	0,0199	44	± 12
340	3,6	44	0,0178	42	± 12
		43	0,0173	39	± 12
378	4,5	53	0,0174	39	± 12
		56	0,0166	41	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (46 \pm 1{,}5) \cdot 10^6$

Tabelle 6. Nickel (Reinnickel von Heraeus, Hanau).

142	3,0	25	0,0093	232	± 13
		28	0,0069	216	± 13
148	3,2	35	0,0067	278	± 13
		31	0,0070	228	± 13
160	3,5	34	0,0072	206	± 13
		37	0,0068	230	± 13
169	3,9	38	0,0087	250	± 13
		40	0,0065	206	± 13
182	4,2	34	0,0147	252	± 12
		45	0,0068	203	± 13
190	4,5	44	0,0109	262	± 13
		52	0,0071	239	± 13

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (234 \pm 7) \cdot 10^6$

Tabelle 7. Mangannickel (98% Ni mit 2% Mn).

144	2,8	22	0,0127	232	± 13
		23	0,0119	238	± 13
151	3,0	24,5	0,0133	246	± 12
		24,5	0,0131	242	± 12
160	3,3	31	0,0089	212	± 13
		31	0,0118	281	± 13
168	3,5	31	0,0088	172	± 13
		28,5	0,0118	195	± 13
177	3,8	31,5	0,0225	369	± 12
		31,5	0,0105	172	± 13
198	4,5	40	0,0143	239	± 12
		44	0,0160	323	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (244 \pm 17) \cdot 10^6$

Tabelle 8. Konstantan (53,5% Cu, 45% Ni, 0,5% Fe und 1% Mn).

d in μ	I_g in Amp.	I in Amp.	t in Sek.	$C \cdot 10^{-6}$	Berechneter Fehler der Einzelmessung %
141	2,3	18,5	0,0082	115	± 13
		18,5	0,0116	163	± 13
160	2,7	22	0,0111	133	± 13
		22	0,0108	128	± 13
179	3,1	25	0,0109	107	± 13
		25	0,0098	97	± 13
203	3,7	31	0,0146	134	± 12
		34	0,0132	145	± 12
219	4,1	37	0,0149	144	± 12
		37	0,0156	150	± 12
238	4,6	43	0,0160	149	± 12
		43	0,0161	150	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (135 \pm 6) \cdot 10^6$

Tabelle 9. Monelmetall (68,5% Ni, 28,5% Cu, 1,5% Fe und 1,5% Mn).

141	2,2	18,5	0,0106	149	± 13
		18	0,0135	179	± 12
159	2,8	23	0,0118	158	± 13
		24	0,0116	170	± 13
177	3,2	26	0,0122	136	± 13
		29	0,0119	165	± 13
198	3,8	29	0,0124	110	± 13
		29	0,0140	124	± 12
217	4,4	41	0,0148	182	± 12
		40	0,0141	165	± 12
235	4,9	41	0,0107	96	± 13
		47	0,0139	163	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (150 \pm 8) \cdot 10^6$

Tabelle 10. Kruppinmetall (70% Fe, 30% Ni).

142	1,7	12,5	0,0144	90	± 13
		13,5	0,0124	90	± 13
160	2,0	16	0,0128	81	± 13
		16,5	0,0120	81	± 13
182	2,4	20,5	0,0144	89	± 12
		20	0,0148	87	± 12
205	2,8	25	0,0156	89	± 12
		21	0,0151	61	± 12
222	3,2	29	0,0134	75	± 12
		27	0,0137	67	± 12
240	3,5	31	0,0184	86	± 12
		33,5	0,0138	76	± 12
283	4,3	41	0,0184	78	± 12
		42	0,0193	86	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (81 \pm 3) \cdot 10^6$

Tabelle 11. Zinn (98,2 % Sn, 1,8 % Pb).

d in μ	I_g in Amp.	I in Amp.	t in Sek.	$C \cdot 10^{-6}$	Berechneter Fehler der Einzelmessung %
142	1,15	13	0,0074	50	± 13
		12	0,0094	54	± 13
182	1,5	16	0,0151	57	± 12
		16,5	0,0164	66	± 12
220	2,0	23	0,0165	61	± 12
		21	0,0177	54	± 12
286	3,2	36	0,0168	53	± 12
		35	0,0170	50	± 12
339	3,8	44	0,0172	41	± 12
		45	0,0174	43	± 12

Mittelwert mit mittlerem Fehler $C = (53 \pm 2{,}5) \cdot 10^6$

Tabelle 12.

Metall	$C \cdot 10^{-6}$	Meyer	Metall	$C \cdot 10^{-6}$	Meyer
Kupfer . . .	1000 ± 67	1040	Mangannickel .	244 ± 17	—
Silber . . .	716 ± 38	757	Konstantan . .	135 ± 6	—
Platin . . .	234 ± 10	—	Monel	150 ± 8	—
Zinn	46 ± 1,5	24,4	Kruppin . . .	81 ± 3	—
Nickel . . .	234 ± 7	132	Sn mit 1,8 % Pb	53 ± 2,5	—

Tabelle 13. $I_g = 2{,}5$ Amp.

Metall	$C \cdot 10^{-6}$	d in μ	$q^2 \cdot 10^{-12}$	t in Sek.	
				$I = 20$ Amp.	$I = 30$ Amp.
Kupfer	1000	86	3 370	0,0083	0,0037
Silber	716	82	2 785	0,0050	0,0022
Platin	234	120	12 780	0,0075	0,0033
Zinn	46	263	295 000	0,0340	0,0151
Nickel	234	124	14 580	0,0085	0,0038
Mangannickel	239	136	21 100	0,0126	0,0056
Konstantan	135	154	34 700	0,0117	0,0052
Monel	150	152	32 900	0,0123	0,0055
Kruppin	81	188	77 000	0,0154	0,0069
Zinn mit 1,8 % Pb	53	248	233 500	0,0309	0,0137

Da die obenerwähnten dünnen Sicherungen meistens zum Schutz der Haussicherung von 6 Amp. Nennstrom dienen, ist auch die Kenntnis der Schmelzzeiten dieser letzteren von großem Wert. Obwohl sie schon öfter gemessen und von den betreffenden Fabriken veröffentlicht sind, geben wir unten das mit unserer Einrichtung gemessene Resultat an 6/500 AEG.-D-Sicherungen wieder.

Wir fanden:

I in Amp.	t in Sek.	I in Amp	t in Sek.
20	0,198	36	0,0433
21	0,185	43,5	0,0268
26	0,119	47,5	0,0252
30	0,0765	54,5	0,0242
32	0,0552		

Für $I > 30$ Amp. folgen die Zahlen annähernd der Gleichung $I^2 t = 59{,}25$.

Für praktische Fälle sind sie unmittelbar mit denen aus Tabelle 13 zu vergleichen.

Eindhoven (Holland), Phys. Chem. Lab. der Philips Glühlampen A.-G.,
November 1934.

(Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.)

Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe.

Von **Werner Kolhörster** und **Ludwig Jánossy** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1934.)

Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe wird aus Koinzidenzmessungen mit einer *G*-Anordnung nach der Koinzidenztheorie von Jánossy bestimmt. Durch diese Theorie kann eine quantitative und absolute Auswertung der experimentellen Ergebnisse erzielt werden, selbst wenn man die Versuche, wie hier, mit kleinem Achsenabstand der Zählrohre ausführt. Dieser wurde gewählt, weil er größere Meßgenauigkeit gewährleistet. Die so für Seehöhe ermittelte Richtungsverteilung zeigt einen besonders steilen Abfall der Strahlungsintensität zwischen 20 und 70° Zenitabstand, vor und nachher eine verlangsamte Abnahme und schließlich aus horizontaler Richtung noch ungefähr 4% der vertikal einfallenden Intensität. Diese muß als koinzidenzfähige Streustrahlung aus den durchsetzten Luftschichten gedeutet werden. Jedenfalls kann sie nicht herrühren von Strahlen, welche, nur in horizontaler Richtung laufend, eine rund 25fach dickere Luftschicht als die Atmosphäre durchsetzt haben. Die Richtungsverteilung entspricht in Seehöhe, also bei einem Wasseräquivalent von rund 10 m, in erster Näherung einer $\cos^2$-Verteilung. Die Intensitätsmessungen in absoluten Einheiten ermöglichen eine Neubestimmung der spezifischen Ionisation und anderer Konstanten koinzidierender Höhenstrahlen.

1. In einer Arbeit von Kolhörster und Tuwim[1]) über das Gesetz der geraden Linie bei Höhenstrahlungskoinzidenzen und seine experimentelle Gültigkeit wurde zum erstenmal mit einer *G*-Anordnung[2]) die Abhängigkeit der Koinzidenzen von der Richtung der parallelen Zählrohrachsen untersucht. Die Beobachtungen ergaben experimentell das Gesetz der geraden Linie auch für Koinzidenzen, d. h. die Zahl der Koinzidenzen verläuft in erster Näherung linear in $\sin^2\alpha$, wenn α den Neigungswinkel der Zählrohrachsen gegen die Vertikale bedeutet, also analog den Einzelstößen[3]).

Die hierzu gebrachte theoretische Ableitung[1]) des Gesetzes der geraden Linie ist jedoch nicht einwandfrei. Aus den Voraussetzungen über die mittlere Empfindlichkeit[1]) allein kann noch nicht geschlossen werden, daß τ_ϑ sich in eine absolut und gleichmäßig konvergente Reihe nach den Kugelfunktionen in $\cos\alpha$ entwickeln läßt. Vielmehr folgt zunächst nur, daß auf diese Weise τ_ϑ im Mittel approximiert werden kann. Die Vernachlässigung

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **84**, 629, 1934. — [2]) Über die Definition der *G*-Anordnung nach der Tuwimschen Theorie siehe L. Tuwim, Berl. Ber. 1932, S. 830. — [3]) Z. B. W. Kolhörster, ebenda 1932, S. 39.

der Glieder höherer Ordnung[1]) ist daher selbst für kleines μH nicht zulässig ohne eine entsprechende Abschätzung, da im Gegensatz zu einer konvergenten Reihenentwicklung bei der Approximation durch ein Polynom der Beitrag höherer Glieder ausschlaggebend sein kann und das Weglassen auch nur eines Gliedes des Polynoms den Verlauf im allgemeinen vollkommen zu ändern vermag.

Es erübrigt sich jedoch, diesen Weg weiter zu verfolgen, weil inzwischen eine viel allgemeinere Ableitung des Gesetzes der Geraden ohne einschränkende Voraussetzungen insbesondere über das obwaltende Absorptionsgesetz von Jánossy gefunden worden ist.

2. Die soeben beschriebenen Zählrohreffekte rühren von der ungleichmäßigen Richtungsverteilung der am Beobachtungsort einfallenden Höhenstrahlung her. Ihre Bestimmung kann daher umgekehrt zur Ermittlung der Richtungsverteilung selbst dienen. Wir definieren als Richtungsverteilung der Höhenstrahlung die Anzahl der auf Raumwinkel- und Zeiteinheit bezogenen Teilchen, welche durch die zur Strahlenrichtung senkrechte Flächeneinheit hindurchgehen, in ihrer Abhängigkeit von der vorgegebenen Richtung.

Untersuchungen der Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen sind bereits von mehreren Autoren[2]) durchgeführt, jedoch nicht durch eine exakte Koinzidenztheorie ausgewertet worden. Man ließ sich wohl bei diesen Messungen von dem Gedanken leiten, daß bei genügend weitem Abstand der Zählrohre nur Strahlen aus einem verhältnismäßig engen Bündel Koinzidenzen erzeugen, beachtete aber nicht die durch die Länge der Zählrohre bedingte Ungenauigkeit. Wir haben daher in Fig. 1 eine solche Koinzidenzanordnung[3]) maßstabsgerecht gezeichnet. Aus dieser macht man sich leicht klar, daß bei azimutaler Symmetrie das Verhältnis der bei übereinander bzw. nebeneinander liegenden Zählrohren gemessenen Koinzidenzzahlen kleiner ist als das Verhältnis der entsprechenden Intensitäten. Man erhält also eine verzerrte Abbildung der Richtungsverteilung. Erst wenn der Achsenabstand gegenüber allen anderen Abmessungen der Zählrohre ganz erheblich wird, können die beobachteten Koinzidenzen ohne merklichen Fehler proportional der Intensität aus den bestimmten Richtungen gesetzt werden. Diese Bedingung wirkt sich jedoch experimentell

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **84**, 631, Gleichung (6), 1934. — [2]) G. Medicus, ebenda **74**, 350, 1932; Thomas H. Johnson u. I. C. Street, Phys. Rev. **41**, 690, 1932; G. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932; Le Leprince-Ringuet u. P. Auger, Journ. de phys. et le Radium **5**, 193, 1934. — [3]) In Fig. 1a sind zwei Schnitte durch die Koinzidenzanordnung von Bernardini (l. c.) gezeichnet, in Fig. 1b eine entsprechende G-Anordnung.

sehr ungünstig aus. Mit wachsendem Achsenabstand nehmen die systematischen Koinzidenzen nämlich sehr rasch ab, wohingegen die Zufallskoinzidenzen unverändert bleiben. Infolgedessen ist dem günstigsten Achsenabstand durch die statistische Schwankung der Zufallskoinzidenzen eine obere Grenze gesetzt. Demgegenüber kann bei einer G-Anordnung mit dem kleinen Achsenabstand von $d = 2{,}613\,r$ die Zahl der zufälligen Koinzidenzen leicht auf einen Bruchteil der systematischen herabgedrückt

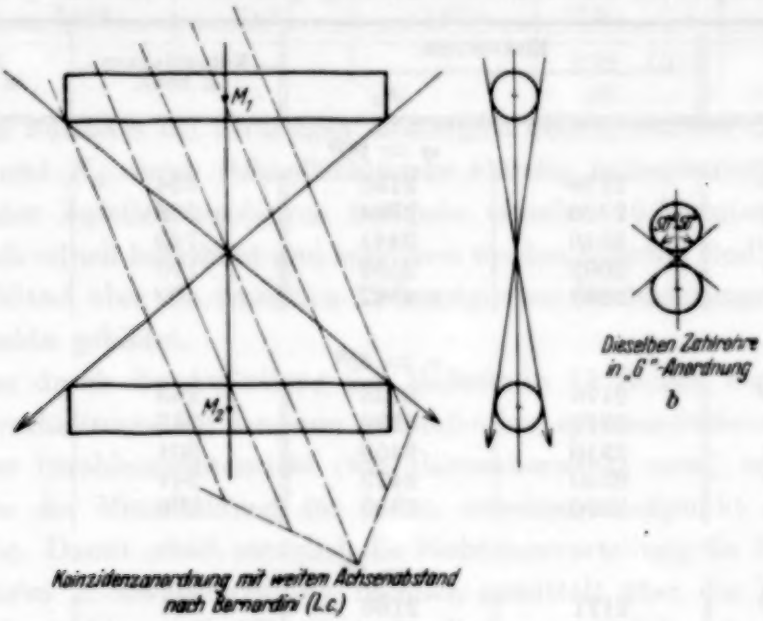


Fig. 1.

werden. Eine Auswertung der so gewonnenen „verwaschenen" Intensitäten muß jedoch dann mit einer Koinzidenztheorie erfolgen.

3. Zu den Untersuchungen wurden die Zählrohre Nr. 21 und 22 benutzt (Radius $r_1 = r_2 = 2{,}4$ cm, wirksame Drahtlänge $l_1 = l_2 = 45$ cm), welche im Achsenabstand $d = 2{,}613 \cdot r = 6{,}27$ cm symmetrisch zum gemeinsamen Achsenmittelpunkt starr verbunden waren. Sie konnten um ihre gemeinsame horizontale Symmetrieachse (durch diesen Achsenmittelpunkt) gedreht werden. Die Abhängigkeit der Koinzidenzenzahl vom Neigungswinkel α der parallelen Zählrohrachsen gegen die Vertikale, der α-Effekt, wurde für $\alpha = 0, 30, 45, 60, 90^0$ in drei verschiedenen ω-Lagen, nämlich $\omega = 0, 45, 90^0$ gemessen, wobei ω der Kippwinkel der Ebene der Zählrohrachsen gegen die Vertikalen bedeutet. Für die Auswertung standen also 15 Meßpunkte zur Verfügung.

Um eine Verfälschung des Effektes durch Strahlungsschwankungen nach Möglichkeit auszuschalten, wurden die 15 Meßpunkte nacheinander

nur je 10 Minuten beobachtet und zu einer Reihe zusammengestellt. Die Meßzeit einer Reihe, die bereits alle Meßpunkte enthielt, betrug rund $2^3/_4$ Stunden. Im ganzen sind 12 Reihen möglichst kurz hintereinander durchgemessen worden. Jede einzelne der 15 Lagen erforderte daher $12 \cdot 10$ Minuten $= 2$ Stunden; die gesamte reine Meßzeit betrug $15 \cdot 2$ Stunden $= 30$ Stunden.

Als Beispiel sei die willkürlich herausgegriffene Meßreihe XI angeführt:

	Einzelstöße		Koinzidenzen	Meßzeit
	N_1	N_2	K beob.	in Minuten
		$\omega = 90^0$		
$\alpha = 0^0$	2136	2133	254	10
30	2320	2334	238	10
60	2548	2441	140	10
90	2602	2532	120	10
45	2382	2367	160	10
		$\omega = 45^0$		
$\alpha = 0^0$	2175	2135	253	10
30	2272	2236	245	10
60	2510	2458	301	10
90	2540	2473	341	10
45	2390	2349	296	10
		$\omega = 0^0$		
$\alpha = 0^0$	2171	2186	251	10
30	2344	2240	337	10
60	2458	2361	460	10
90	2565	2462	587	10
45	2370	2259	379	10

Der Unterschied in den Einzelstößen der beiden verwendeten Zählrohre, im Mittel $N_1 - N_2 = 2{,}1$ Stöße je Minute ist dem ungleichen Nulleffekt der Rohre zuzuschreiben.

Die Zeitkonstante der Anordnung Zählrohr-Verstärker-Zählwerk wurde durch Beobachtung der Zufallskoinzidenzen in geeignet getrennter Aufstellung der Rohre bestimmt. Sie ergab sich zu $\tau = 2{,}80 \cdot 10^{-3}$ sec in insgesamt 10 Stunden 40 Minuten Meßzeit, welche in einzelnen Abschnitten gleichmäßig über die Beobachtungszeit verteilt waren.

Die Gültigkeit des Ansatzes für Zufallskoinzidenzen

$$K_z = 2 \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot \tau \qquad (1)$$

(N_1 und N_2 Einzelstöße, K_z Zufallskoinzidenzen) konnte durch Verändern der Zahl der Einzelstöße mittels des vertikalen Zählrohreffektes geprüft

werden. Um dies zu veranschaulichen, geben wir eine derartige Meßreihe wieder:

	N_1	N_2	K_z	Zeitkonstante berechnet	Meßzeit in Minuten
90°	7956	7654	184	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	30
60	7640	7377	177	2,8	30
30	6914	6608	153	3,0	30
0	6598	6505	132	2,8	30
45	7446	7173	147	2,5	30
Mittel	—	—	—	$2{,}76 \cdot 10^{-3}$	150

Wie in Potsdam bei derartigen Messungen üblich, wurden die Einzelstöße N_1 und N_2 durch Schnellzählwerke ständig mitregistriert, so daß die Zahl der Zufallskoinzidenzen für jede einzelne 10 Minuten-Messung nach (1) individuell berechnet und korrigiert werden konnte. Endlich wurde noch das Mittel über die einzelnen 12 korrigierten Beobachtungen für alle 15 Meßpunkte gebildet.

Es war durch die Aufteilung der Meßzeit in 12 Reihen beabsichtigt, über die verhältnismäßig langsam verlaufenden systematischen Schwankungen der Strahlungsintensität (wie Barometereffekt usw.) zu mitteln. So erfolgte die Mittelbildung für jeden einzelnen Meßpunkt möglichst gleichmäßig. Damit erhält natürlich die Richtungsverteilung die Bedeutung einer *mittleren Richtungsverteilung*, nämlich gemittelt über die Dauer der Meßzeit. Das zahlenmäßige Ergebnis der Reihen ist in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Koinzidenzen in der Minute, abzüglich Zufallskoinzidenzen (Zeitkonstante $\tau = 2{,}80 \cdot 10^{-3}$ sec).

ω \ α	0°	30°	45°	60°	90°
0°	21,5	30,4	38,3	43,4	51,0
45	21,5	23,4	25,6	26,6	27,2
90	21,3	16,6	12,4	10,3	6,7

Es sind in der Tabelle die statistischen Schwankungen σ_2 der Werte (vgl. S. 118), die sich zwischen 1 bis 3% bewegen, nicht gesondert angeführt worden, da sie durch systematische Strahlungsschwankungen während der Meßzeit überdeckt werden. Eher gewinnt man einen Maßstab für die Zuverlässigkeit der Zahlenangaben, wenn man z. B. die erste Spalte der Tabelle betrachtet. Bei $\alpha = 0$ müßten die Werte für $\omega = 0, 45, 90°$ theoretisch übereinstimmen; in der Tat weisen die gemessenen Werte nur recht geringe Abweichungen auf.

Der Fortschritt unserer Meßreihen gegenüber den früheren von Kolhörster und Tuwim besteht darin, daß hier mit den zwei gleich langen Zählrohren größere Meßgenauigkeit erzielt wurde, während damals wegen der Tuwimschen G-Anordnung ein langes und ein kurzes Rohr ($l_1 = 44{,}8$ cm und $l_2 = 16{,}2$ cm) benutzt werden mußten. Da nun bei Koinzidenzanordnungen die wirksame Drahtlänge des kürzeren Rohres für die gesamte Koinzidenzzahl maßgebend ist, ließen sich die entsprechend kleineren Zahlen naturgemäß nicht mit der hier erzielten Genauigkeit gewinnen.

Die Zeilen der Tabelle 2 zeigen den α-Effekt in den drei „ω"-Hauptlagen. Die Meßpunkte sind in Fig. 2 in Abhängigkeit von α bzw. $\sin^2\alpha$ eingetragen; der Verlauf ist in erster Näherung linear in $\sin^2\alpha$. Die Gleichheit der Werte für $\alpha = 0^0$ (siehe erste Spalte der Tabelle 2) läßt den Schluß zu, daß am Beobachtungsort in Potsdam (geomagnetische Breite $\lambda = +52^0\,23'$) keine azimutalen Richtungseffekte innerhalb der Grenze unserer hier erreichten Meßgenauigkeit nachweisbar sind.

4. Man kann daher die Richtungsverteilung am Beobachtungsort als azimutal-symmetrisch ansehen und nach der Theorie von Jánossy bestimmen. Da diese noch unveröffentlicht, sei der Gedankengang zum Verständnis kurz skizziert: Die Zahl $\mathrm{d}K(p)$ der in der Zeiteinheit aus einem elementaren Strahlenbündel $(\mathfrak{s}, \mathrm{d}\omega)$ einfallenden Teilchen wird proportional gesetzt der Intensität aus dieser Richtung $R(\mathfrak{s})$ und der gemeinsamen Projektionsfläche S der Zählrohre auf eine zu $\mathfrak{s}$ senkrechte Ebene. Die „Empfindlichkeit der Zählrohranordnung" S ist einerseits abhängig von der Stellung der Zählrohre zueinander, deren Lage im Raum durch gewisse Parameter p festgelegt wird, und andererseits von der Strahlenrichtung $\mathfrak{s}$. Da für eine solche vorgegebene Richtung die Zahl der Koinzidenzen nur noch von den p abhängt (Zählrohreffekt), schreiben wir

$$\mathrm{d}K(p) = R(\mathfrak{s}) \cdot S(\mathfrak{s}, p)\,\mathrm{d}\omega \tag{2}$$

oder integriert über alle Einfallsrichtungen

$$K(p) = \int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s}) \cdot S(\mathfrak{s}, p)\,\mathrm{d}\omega. \tag{3}$$

Den Zählrohreffekt $K(p)$ kann man experimentell ermitteln (vgl. z. B. Tabelle 2). Somit liefert (3) eine Integralgleichung erster Art zur Bestimmung der Richtungsverteilung $R(\mathfrak{s})$. Für azimutal symmetrische Richtungsverteilung wurde nun eine Methode zur Auflösung dieser Integralgleichung (3) ausgearbeitet.

Mit dieser ergeben die Meßreihen der Tabelle 2 für die Richtungsverteilung den folgenden Ausdruck (4), worin $R(\vartheta)$ statt $R(\mathfrak{s})$ gesetzt

wird, um anzudeuten, daß bei azimutal-symmetrischer Richtungsverteilung die einfallende Intensität nur von dem Neigungswinkel ϑ der betrachteten Richtung gegen die Vertikale abhängt.

$$10^5 \cdot R(\vartheta) = (20{,}2 + 432{,}6\cos^2\vartheta + 38{,}6\cos^4\vartheta) \text{ koinzid. Teilchen cm}^{-2}\text{sec}^{-1}. \quad (4)$$

Die Richtungsverteilung ist also in absoluten Einheiten angegeben, d. h. als die Zahl der koinzidierenden Teilchen, welche in der Zeiteinheit aus der Raumwinkeleinheit auf 1 cm² einfallen. Auf die Bedeutung der Gleichung (4) wird später im Abschnitt 6 einzugehen sein.

5. Berechnet man umgekehrt aus der in (4) angegebenen Richtungsverteilung zur Abschätzung der Meßgenauigkeit die in den einzelnen Lagen

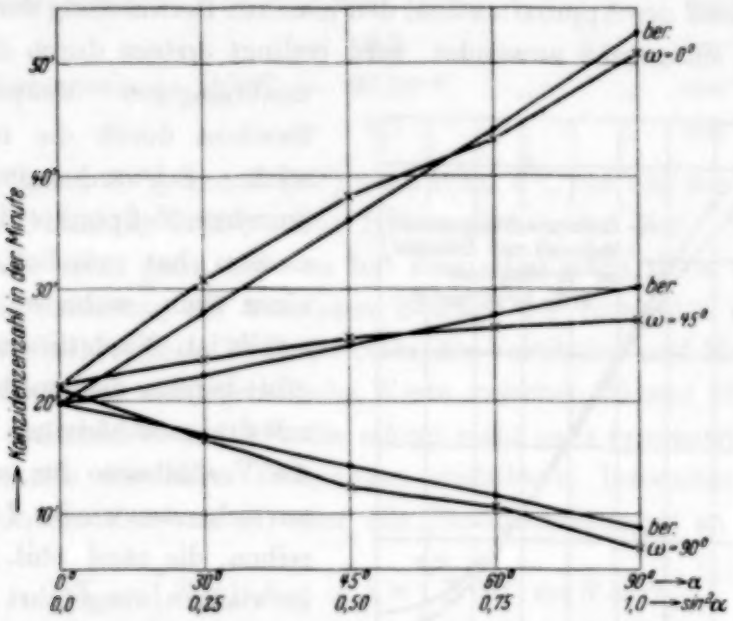


Fig. 2. Gemessene (×) und berechnete „α"- und „ω"-Effekte in freier Luft.

zu erwartenden Koinzidenzzahlen, so erhält man die folgende Tabelle 3, welche ebenfalls in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Einen Vergleich der Tabellen 2 und 3 gibt die Spalte: berechnet–beobachtet der Tabelle 3.

Tabelle 3.

α° / ω°	0°		30°		45°		60°		90°	
	ber.	ber.-beob.	ber.	ber.-beob.	ber.	ber.-beob.	ber.	ber.-beob.	ber.	ber.-beob.
0°	19,7	— 1,8	27,9	— 2,5	36,1	— 2,2	44,2	+ 0,8	52,4	+ 1,4
45	19,7	— 1,8	22,4	— 1,0	25,0	— 0,6	27,7	+ 1,1	30,2	+ 3,0
90	19,7	— 1,5	16,9	+ 0,3	14,2	+ 1,8	11,5	+ 1,2	8,8	+ 2,1

Die Übereinstimmung der theoretischen Werte mit dem Experiment ist durchaus befriedigend. Aus der mittleren Streuung

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{1}{15}\Sigma (K_{\text{ber.}} - K_{\text{beob.}})^2} = \sqrt{\frac{43{,}17}{15}} = 1{,}7'$$

ergibt sich bei den 15 Meßpunkten $\sigma_1 = 1{,}7$ Koinzidenzen/min oder etwa $\pm 3\%$ der größten gemessenen Koinzidenzenzahl von 51/min. Die Streuung σ_1 zwischen „berechnet" und „beobachtet" ist also etwas größer als die zu erwartende statistische Schwankung σ_2, die zwischen 1 bis 3% liegt, wie bereits früher erwähnt wurde. Die 15 Meßpunkte, von denen bei azimutaler Symmetrie 13 unabhängig sind, werden also schon durch nur drei Parameter, nämlich durch die drei Koeffizienten der Gleichung (4) wiedergegeben.

Der Grad der Approximation, den man zur Bestimmung der Richtungsverteilung sinngemäß anwendet, wird bedingt erstens durch die Zahl der unabhängigen Meßpunkte und zweitens durch die rein statistischen Schwankungen σ_2 der einzelnen Meßpunkte. Die Approximation hat nämlich nur dann einen Sinn, wenn $\sigma_1 > \sigma_2$ sicher erfüllt ist. Nach diesem Kriterium gibt bereits die zweite Näherung mit drei unabhängigen Konstanten die Verhältnisse für unseren Fall am sichersten wieder. Längere Meßreihen, die cand. phil. Brackertz inzwischen ausgeführt hat, zeigen erwartungsgemäß eine geringere statistische Schwankung und erlauben daher, eine höhere Approximation zu bestimmen. Indessen scheint der Unterschied zwischen der von uns angegebenen zweiten und den höheren Approximationen recht gering zu sein; jedenfalls bestätigen sie die hier mitgeteilten Ergebnisse durchaus.

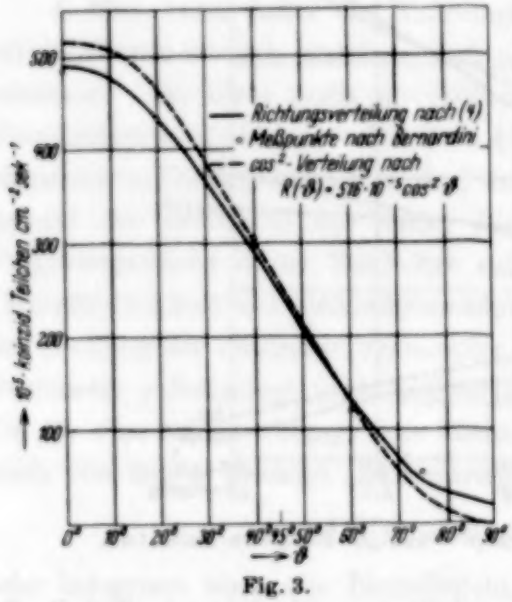


Fig. 3.

In Fig. 2 sind die Meßpunkte aus Tabelle 2 durch Kreuze eingetragen, während die durchgezogenen Linien den theoretisch errechneten Verlauf des α-Effektes für die Kippwinkel $\omega = 0$, 45 und 90^0 darstellen.

6. Um die Diskussion der in (4) gegebenen Richtungsverteilung übersichtlicher zu gestalten, stellen wir zunächst einige numerische Werte in Tabelle 4 zusammen, welche in Fig. 3 eingezeichnet sind.

Tabelle 4.

ϑ^0	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	45^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0
$10^5 \cdot R(\vartheta)$ koinzidierender Teilchen $cm^{-2} sec^{-1}$ . .	491	477	433	366	287	246	206	131	71	33	20

Daß die Werte in absoluten Einheiten angegeben sind, ist prinzipiell neu gegenüber allen früheren Bestimmungen der Richtungsverteilung mit Koinzidenzen, welche bisher nur relative Werte geliefert haben.

Wie sich aus Tabelle 4 und Fig. 3 ergibt, betragen für die Raumwinkeleinheit die in der Zeiteinheit einfallenden Intensitäten

aus der Vertikalen: $R(0^0) = 491 \cdot 10^{-5}$ koinz. Teilchen $cm^{-2} sec^{-1}$
$= 17{,}7$ „ „ $cm^{-2} h^{-1}$
„ 45^0 Zenitabstand: $R(45^0) = 246 \cdot 10^{-5}$ „ „ $cm^{-2} sec^{-1}$
$= 8{,}9$ „ „ $cm^{-2} h^{-1}$
„ der Horizontalen: $R(90^0) = 20 . 10^{-5}$ „ „ $cm^{-2} sec^{-1}$
$= 0{,}7$ „ „ $cm^{-2} h^{-1}$

$R(45^0)$ liefert 50% und $R(90^0)$ noch rund 4% der aus der Vertikalen einfallenden Strahlung $R(0^0)$. Die Intensität aus der Horizontalen verschwindet also nicht ganz, sondern hat zumindest noch einen merklichen Betrag. Die Änderung der absoluten Beträge der Intensität in den angeführten Winkelbereichen ist in der Nähe der Vertikalen und Horizontalen gering, erreicht aber recht erhebliche Werte zwischen 20 und 70^0 mit dem Höchstwert zwischen 40 und 50^0. Sie erfolgt nicht ganz symmetrisch zu 45^0.

Die gesamte aus allen Richtungen einfallende Intensität K ergibt sich durch Integration von (4) über alle Einfallsrichtungen zu

$$K = \int_{\mathfrak{S}} R(\mathfrak{s}) \cdot \mathrm{d}\omega = 2\pi \int_0^{\pi/2} R(\vartheta) \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}\vartheta \tag{5}$$

oder mit numerischen Werten zu

$$K = 0{,}0108 \text{ koinz. Teilchen } cm^{-2} sec^{-1}$$
$$= 38{,}9 \quad „ \quad „ \quad cm^{-2} h^{-1}. \tag{6}$$

Wohl zu unterscheiden von diesem K ist die Zahl $\overline{K}$ jener Teilchen, welche in der Zeiteinheit eine horizontale Flächeneinheit durchsetzen. Es ist nämlich

$$\overline{K} = \int_{\mathfrak{S}} R(\mathfrak{s}) \cdot \cos\vartheta \, \mathrm{d}\omega = 2\pi \int_0^{\pi/2} R(\vartheta) \sin\vartheta \cdot \cos\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \tag{7}$$

und mit (4)

$$\overline{K} = 0{,}0079 \text{ koinz. Teilchen } cm^{-2} sec^{-1},$$
$$= 28{,}4 \quad „ \quad „ \quad cm^{-2} h^{-1}. \tag{8}$$

Die absolute Bestimmung der Größen K, $\overline{K}$ und $R(0^0)$, welche besonders charakteristisch für die Strahlung sind, ist also nunmehr durch die Kenntnis der absoluten Richtungsverteilung möglich geworden, während bisher nur Schätzungen dieser Größen gegeben werden konnten, wie z. B. die erste derartige Schätzung für $\overline{K}$ von Bothe und Kolhörster[1]) mit

$$\overline{K} \sim {}^1/_{100} \text{ koinz. Teilchen } \text{cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1},$$
$$\sim 36 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{cm}^{-2}\,\text{h}^{-1}.$$

7. Eine Anwendung der absoluten Bestimmung der Richtungsverteilung ist die Ermittlung der spezifischen Ionisation k, d. h. der Zahl der von einem Höhenstrahl auf den Bahnzentimeter erzeugten Ionen. Die Bestimmung zeigt auch hier wieder den Vorteil gegenüber den früheren von Kolhörster und Tuwim[2]), daß keinerlei einschränkende Voraussetzungen über das Absorptionsgesetz der Strahlung in der Atmosphäre gemacht zu werden brauchen. Im übrigen hat jedoch der neue Weg so viel Ähnlichkeit mit dem in der zitierten Arbeit, daß alle Einzelheiten übergangen werden können.

Der in einem von der geschlossenen Fläche F begrenzten Volumen V in der Zeiteinheit zurückgelegte Strahlenweg W, also die Summe der Wege aller Einzelstrahlen, läßt sich schreiben

$$W = \int_S R(s)\,\mathrm{d}\,\omega \int_V \mathrm{d}V = K \cdot V\,[\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}].$$

Die Zahl der im Volumen V in der Zeiteinheit innerhalb eines geschlossenen Gefäßes erzeugten Ionen sei $J \cdot V$ [sec^{-1}]. Dann wäre

$$k' = \frac{J \cdot V}{K \cdot V} = \frac{J}{K}\,[\text{cm}^{-1}]$$

der Wert der spezifischen Ionisation, falls jeder Höhenstrahl koinzidieren würde. Da aber nur ein bestimmter Prozentsatz aller Höhenstrahlen koinzidierend ist[2]), wird die Zahl der auf dem Bahnzentimeter erzeugten Ionen $k = \mathfrak{G} \cdot k' = \mathfrak{G}\,\frac{J}{K}$ [cm^{-1}], wenn $\mathfrak{G}$ die spezifische Koinzidenzfähigkeit bedeutet. Nun ist für freie Luft[2]) $\mathfrak{G} = 0{,}55$ und nach Suckstorff[3]) für Potsdam $J = 2{,}08 \pm 0{,}07$ Ionen cm^{-3} sec^{-1}, daher mit (6)

$$k = \frac{0{,}55 \cdot 2{,}08}{0{,}0108} = 106 \text{ Ionen cm}^{-1}.$$

Für die durch 10 cm Blei gefilterte Höhenstrahlung ergibt sich analog

$$k_{10\text{ cm Pb}} = \frac{0{,}70 \cdot 1{,}62}{0{,}0103} = 110 \text{ Ionen cm}^{-1}.$$

---

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929. — [2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ebenda **86**, 530, 1933. — [3]) G. A. Suckstorff, Berliner Dissertation 1933, Jena 1933.

Dabei beträgt nach den Messungen zu (1) $\mathfrak{G}_{10\,\mathrm{cm\ Pb}} = 0{,}70$, $J_{10\,\mathrm{cm\ Pb}} = 1{,}62$ Ionen $\mathrm{cm^{-3}\,sec^{-1}}$, während aus dem Vergleich der Koinzidenzzahlen in freier Luft und hinter allseitig 10 cm Blei $K_{10\,\mathrm{cm\ Pb}} \sim 0{,}95\,K$ geschätzt wird.

Der Wert der spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung scheint sich also durch die Filterung mit 10 cm Blei nicht zu ändern. Gegenüber dem Mittel 125 Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$ aus früheren Bestimmungen[1]) ist der Wert nunmehr etwas kleiner; er stimmt fast genau überein mit den neuesten Messungen von Regener und Pfotzer[2]) ($k = 103$ Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$) zwischen 18 bis 28 km Höhe, also zwischen 71 und 13,3 mm Hg oder 87 und 16 cm Wasseräquivalent.

8. Die von uns angegebene Richtungsverteilung [vgl. (4) und Fig. 3] steht in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren[3]). Jedoch ist ein Vergleich mit deren Angaben nicht direkt ausführbar, weil die Versuchsbedingungen in den einzelnen Fällen allzu verschieden sind. Die den unseren ähnlichsten Bedingungen finden sich bei Bernardini[3]). Allerdings beobachtet Bernardini die durch 5 cm Blei zwischen den Zählrohren gefilterten Koinzidenzen, während wir ohne Zwischenfilter gemessen haben. Abgesehen von diesem Unterschied gibt Bernardini, wie bereits erwähnt, nur relative Intensitäten, so daß wir seine Werte mit einem passend gewählten Faktor multiplizieren mußten, um sie an unsere Absolutwerte anzugleichen. So ergibt sich die folgende Zusammenstellung der Tabelle 5.

Tabelle 5.

ϑ	0°	20°	40°	60°	75°
Bernardini Koinzidenzen in $17^h\,20'$	1616	1441	1018	404	181
Mit $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ als Faktor multipliziert, $\cdot 10^5$ . .	485	432	305	121	54
Nach Formel (4) $\cdot 10^5$ aus 15 Meßpunkten zu je 2^h	491	433	287	131	49,5

Die so normierten Werte von Bernardini stimmen, wie man sieht, recht gut mit den unseren aus (4) überein. Diese Übereinstimmung bedeutet wegen des Normierungsfaktors und der ihm zugrunde liegenden fünf Meß-

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929: $k \sim 90$ Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$; W. Kolhörster u. L. Tuwim, ebenda **73**, 130, 1931; **81**, 435, 1933: $k = 135$ Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$; Th. H. Johnson, Journ. Frankl. Inst. **214**, 665, 1931: $k = 165$ Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$; W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 587, 1932: $k = 110$ Ionen $\mathrm{cm^{-1}}$. — [2]) E. Regener u. G. Pfotzer, Phys. ZS. **35**, 779, 1934. — [3]) G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; Thomas H. Johnson u. I. C. Street, Phys. Rev. **41**, 690, 1932; G. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932; Le Leprince-Ringuet u. P. Auger, Journ. de phys. et le Radium **5**, 193, 1934.

punkte Bernardinis jedoch nur, daß gröbere Abweichungen im Verlauf nicht vorliegen. Die Werte für 0^0 und 20^0 sind im Verhältnis zum Wert bei 40^0 verglichen mit unserer Kurve zu klein. Dieser Unterschied kann vielleicht auf die Auswertung ohne Koinzidenztheorie zurückzuführen sein. Der Vorteil der mit der Koinzidenztheorie auswertbaren G-Anordnung läßt sich hier geradezu zahlenmäßig angeben. Denn bei dieser wäre die Anzahl der systematischen Koinzidenzen in der Zeiteinheit durch den engeren Rohrabstand um rund das Zwölffache erhöht worden, so daß mit Verwendung ebenso großer Rohre wie bei uns die mittlere Koinzidenzenzahl in der Zeiteinheit um rund das 50fache hätte gesteigert werden können.

9. Bemerkenswert ist in Fig. 3 bzw. nach (4) das Verhältnis $R\,(90^0) : R\,(0^0) \sim 1 : 25$, d. h. die Horizontalintensität würde noch rund 4% der Vertikalintensität ausmachen, wobei auf den numerischen Wert vorerst kein Gewicht gelegt werden soll. Es ist kaum möglich, diese noch merkliche Intensität auf Strahlen zurückzuführen, welche die Atmosphäre nur horizontal durchsetzt haben sollten. Nehmen wir den absorbierenden Weg derartiger Strahlen etwa 25mal so groß an wie in der Vertikalrichtung, also mit rund 250 m Wasseräquivalent[1]), so würden auf diesem Wege von $H = 2{,}5 \cdot 10^4$ cm selbst die härtesten Höhenstrahlen, mit $(\mu/\varrho)_{H_2O} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}}$, welche von Kolhörster[2]) in Staßfurt unter 500 m Wasseräquivalent beobachtet wurden, auf weniger als 3 : 20, also 15% der hier gemessenen Intensität abgeschwächt worden sein. Im wesentlichen ist daher diese horizontal einfallende Intensität als Streustrahlung aus anderen primären Richtungen zu erklären. Die Streustrahlung müßte aber noch immer so große Energie besitzen, daß sie für die benutzte Zählrohranordnung bei einer Wandstärke der Rohre von 1 mm koinzidenzfähig ist. Der Einfluß der Streustrahlung auf die Richtungsverteilung läßt sich natürlich aus dieser einzigen in Fig. 3 gegebenen Kurve nicht näher untersuchen; dazu ist vielmehr erforderlich, analoge Richtungsverteilungen für die verschiedenen Höhen und Tiefen unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen zu bestimmen, wie es bereits in Potsdam seit längerer Zeit geplant und vorbereitet wird.

Potsdam, den 31. Oktober 1934.

---

[1]) Vgl. G. Bemporad, Mitt. d. Sternwarte Heidelberg Nr. 4, Meteorol. ZS. **24**, 306, 1907. — [2]) W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **88**, 536, 1934.

Wellenmechanik und Kausalität.

Von **F. v. Krbek** in Bonn.

(Eingegangen am 26. November 1934.)

Es handelt sich um eine neue, elementare Herleitung der Schrödinger-Gleichung und um eine — dadurch nahegelegte, aber unabhängig davon bestehende — Stellungnahme zur Kausalitätsfrage: die Wellenmechanik gibt keine Unterlage zu einer bindenden Diskussion ab.

Wir gehen von der Bemerkung aus, daß einem Photon die Energie $h\nu$ und (im feldlosen Vakuum) der Impuls hk zukommt. ν ist die Frequenz und k die Wellenzahl. Damit ist einem Photon eine Welle zugeordnet. Wir unternehmen nun den Versuch, auch materiellen Partikeln, vorerst rein formal, eine Welle zuzuordnen. Die im klassischen Sinn gemeinte Energie W der Partikel setzen wir $h\nu$ und ihren Impuls $I = mv$ hk gleich. Auch hierbei seien ν bzw. k die Frequenz bzw. die Wellenzahl. Das besagt also, daß die Welle ψ, die wir der Partikel zugeordnet haben wollen, einer Wellengleichung

$$\Delta\psi - \frac{1}{(\nu/k)^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0$$

genügen muß. Für den Augenblick machen wir die (einschränkende) Annahme, daß von ψ sich der Zeitfaktor $e^{-2\pi i\nu t}$ abspalten läßt, oder anders ausgedrückt, daß ψ eine stehende Welle ist. Für ein ψ der geforderten Art ist

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2\psi.$$

Folglich können wir die Wellengleichung jetzt

$$\Delta\psi + h^2k^2\cdot\frac{4\pi^2}{h^2}\cdot\psi = 0$$

schreiben, da ferner

$$h^2k^2 = I^2$$

und, mit U die potentielle Energie bezeichnet,

$$2m\,(W - U) = 2m\cdot\tfrac{1}{2}\,mv^2 = I^2$$

ist, auch

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(W - U)\,\psi = 0.$$

Wir können aus dieser Gleichung W noch eliminieren mittels der für stehende Wellen gültigen Relation

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -2\pi i\nu\psi = -2\pi i\cdot\frac{W}{h}\cdot\psi$$

und erhalten die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{4\pi i m}{h}\,\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,U\psi = 0,$$

die jetzt, der einschränkenden Annahme zum Trotz, als allgemeingültig postuliert wird.

Man vergegenwärtige sich, daß die Wellenmechanik auf wesentlich neuen Ideen ruht und daß es sich hier nur um eine Herleitung, nicht aber um eine Ableitung der Schrödinger-Gleichung handelte. Wir wollen nun den Gültigkeitsbereich dieser Gleichung abstecken.

Unsere mit dem Licht gemachten Erfahrungen sind mit nicht zu schwachem Licht, das sind an einer großen Anzahl von Photonen, gewonnen. Dementsprechend sind wir nur dazu berechtigt, die Wellenfunktion des Lichtes in dem Sinne statistisch aufzufassen, daß man im Falle einer großen Anzahl von Photonen mit der Wellenfunktion so rechnen darf, als ob sie für ein einzelnes Photon gelten würde. Da wir uns von einer Parallele zwischen Lichtwellen und Materiewellen leiten lassen, gilt das eben Gesagte auch für letztere. Liegt nun ein System von physikalischen Begriffen vor, ähnlich dem unsrigen, das von vornherein nur einen Teil der von ihm als beobachtbar erklärten Phänomene zu beantworten weiß, so kann man nicht für oder wider die Kausalität argumentieren[1]). Dazu müßte vielmehr vor allen Dingen ein System vorliegen, das den Anspruch machen kann, alles von ihm prinzipiell beobachtbar erklärte auch wirklich mitzufassen. Dann erst könnte entschieden werden, ob das Hinzufügen der Kausalitätsforderung logisch richtig gefolgerte physikalische Theoreme zuläßt, denen die Erfahrung widerspricht. In diesem Fall darf erst gesagt werden, das System verlangt ein inkausales Geschehen. Bei den großen Gesamtheiten kann man eben nur behaupten, daß das vermeintliche inkausale Geschehen in ihnen aus unseren als-ob-Gesetzen, also gewissermaßen Gesetz-Ersätzen, für die Einzelpartikel folgt. Dabei ist es sehr fraglich, ob im atomarsten Atomaren der aus dem Makroskopischen herübergerettete Begriff der Partikel überhaupt noch einen Sinn hat.

Eine weitere Verfolgung der Parallele Photon—Partikel würde zum Ausbau der Quantenmechanik verhelfen, wir aber haben hier keinen Anlaß das auszuführen.

---

[1]) Ähnliches liegt schon bei der klassischen Statistik vor. Sie arbeitet mit Wahrscheinlichkeitsaussagen — aber niemals erwog man, sie gegen das kausale Geschehen ins Feld zu führen. Und das, weil sie auf Gesamtheiten beschränkt ist, das Einzelgeschehen also nicht verfolgen kann. Daß dabei das Einzelgeschehen nach der klassischen Physik erfolgen soll, also kausal, ist in diesem Zusammenhang nur als ein Eingeständnis der erwähnten Beschränkung aufzufassen.

Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. W. Stepanow.

Von **Adolf Smekal** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 26. November 1934.)

In der genannten Veröffentlichung[1]) findet sich die Bemerkung, daß in einer Arbeit von mir[2]) ein Versuch unternommen worden wäre, die Bedingungen des Zerreißens von Einkristallen ohne Berücksichtigung der Rolle der plastischen Verformung zu kennzeichnen. Gegen diese *der Wahrheit genau entgegengesetzte Berichterstattung* muß Einspruch erhoben werden: In meiner zitierten Arbeit wird sorgfältigst zwischen dem Sprödigkeits- und dem Plastizitätsbereiche des Kristallmaterials unterschieden und in Verbindung damit zum ersten Male die Glockenkurve des gesamten Temperaturganges der Zerreißfestigkeit des Steinsalzes mitgeteilt[3]). Die allgemeine, auch für Metallkristalle gültige Glockenform dieser Kurve wurde von Stepanow *ohne* Erwähnung aus der genannten[3]) sowie früheren meiner Arbeiten[4]) übernommen, ebenso die Verschiedenheit ihrer Temperaturlage für verschiedene Stoffe und ihre Beeinflussung durch verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten, sowie die Unterscheidung eines Sprödigkeitsbereiches[5])! Tatsächlich hat also Stepanow die *von mir gegebene* zusammenfassende Darstellung des Einflusses *der Plastizität* auf die Festigkeitseigenschaften übernommen, ohne ihr Neues und Richtiges hinzuzufügen — hat aber versucht, den Eindruck voller Gegensätzlichkeit herbeizuführen.

Um so erstaunlicher wirkt ein zweites derartiges Vorkommnis in einem späteren Abschnitt der Veröffentlichung von Stepanow, das aber gewissermaßen durch ein entgegengesetztes Vorzeichen zu kennzeichnen ist. Dort[6]) wird nämlich die von mir und anderen Autoren vertretene Auffassung *bekämpft*, daß die Zerreißfestigkeit bewässerter Steinsalzkristalle *mit ihrer Plastizität zusammenhängt*! Meine in diesem Zusammenhange von Stepanow zitierte Arbeit[7]) nimmt wiederum den Gedanken vorweg, mit dem Stepanow dann *ohne* Bezugnahme eine eigene neue Lösung des Problems

[1]) A. W. Stepanow, ZS. f. Phys. **92**, 42, 1934. — [2]) A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933. — [3]) A. Smekal, a. a. O., S. 633, Fig. 1. — [4]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtsch. **10**, 831, 847, 1931, Fig. 5. — [5]) A. W. Stepanow, a. a. O., S. 51, Fig. 1. — [6]) A. W. Stepanow, a. a. O., S. 56–57. — [7]) A. Smekal, Phys. Rev. **43**, 366, 1933; vgl. auch Naturwissensch. **21**, 268, 1933.

der Bewässerungsfestigkeit erbracht zu haben angibt: die Feststellung, daß als einziger *Oberflächen*effekt bei belastet abgelösten Kristallen die *durch plastische Verformung* dauernd neu erzeugten Oberflächenstörungen durch die Ablösung beseitigt werden. Daß dieser Gesichtspunkt allein *nicht* ausreicht, haben wir inzwischen durch Ablösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln an unbelasteten und daher unverformt bleibenden Kristallen nachgewiesen[1]), die Stepanow gleichfalls nicht angegeben hat.

Zu dem wissenschaftlichen Gewicht des sonstigen Inhaltes der Veröffentlichung von Stepanow möchte ich nicht Stellung nehmen, sondern nur den Wunsch aussprechen, daß dieser Autor, der das Gastrecht einer deutschen Zeitschrift in Anspruch nimmt, den Inhalt der von ihm diskutierten fremden Veröffentlichungen künftig in wahrheitsgetreuer Form wiedergeben möge.

Halle (Saale), 22. November 1934.

[1]) K. Wendenburg, ZS. f. Phys. **88**, 727, 1934.

Über die spektroskopische Untersuchung der Struktur der Halogenwasserstoffe.

Von **Arun K. Dutta** und **Suresh C. Deb** in Calcutta (Indien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1934.)

Einleitung. Die Art der Bindung im Halogenwasserstoffmolekül ist eine Frage, die seit langem Schwierigkeiten bereitet hat, und alle Versuche, sie entweder nach dem Ionen- oder Atommodell zu lösen, sind fehlgeschlagen. Zur Lösung des Problems dienen in erster Linie zwei experimentelle Tatsachenbereiche als Führer, nämlich

1. die Bestimmung des elektrischen Momentes des Moleküls aus der Dielektrizitätskonstante des Gases bei verschiedenen Temperaturen;
2. die Art der in Emission bzw. Absorption erhaltenen Spektren.

Franck[1]) hat als Erster gezeigt, wie aus den Absorptionsspektren eines Moleküls Schlüsse auf die Art der Bindung gezogen werden können. Nach ihm handelt es sich dann um Ionenbindung, wenn das Absorptionsspektrum kontinuierlich ist und die dem Beginn der Absorption entsprechende Energie gleich der Dissoziationsenergie des Moleküls in zwei normale Atome ist. Dagegen handelt es sich um Atombindung, wenn das Absorptionsspektrum Banden aufweist, die schließlich in ein Kontinuum übergehen oder aber, wenn ein kontinuierliches Spektrum auftritt, bei dem die dem Beginn der Absorption entsprechende Energie der Dissoziationsenergie des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom gleich ist. Von dieser Hypothese ausgehend haben Franck und seine Mitarbeiter[2]) Halogenwasserstoffe als Atomverbindungen angesprochen. Nun hat aber Zahn[3]) experimentell nachgewiesen, daß die Halogenwasserstoffe ein beträchtliches elektrisches Moment besitzen und daher nicht als aus zwei Atomen zusammengesetzte unpolare Verbindungen angesehen werden können. Spätere Untersuchungen zeigten, daß die Franckschen Schlüsse auf ziemlich unbefriedigenden Angaben[4]) beruhten. Rollefson und Booher[5]) fanden, daß der Beginn der Absorption bei diesen Molekülen beträchtlich mit zunehmendem Druck in der absorbierenden Säule ver-

[1]) J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927. — [2]) J. Franck u. H. Kuhn, ebenda **44**, 607, 1927. — [3]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924. — [4]) H. C. Tingey u. R. H. Gerke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1838, 1926; A. Coehn u. K. Stuckardt, ZS. f. phys. Chem. **91**, 722, 1916; S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926. — [5]) G. K. Rollefson u. J. H. Booher, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1728, 1933.

schoben wird. Dutta[1]) hat auch für HBr und HJ gefunden, daß die Kurve der gegen die Wellenlänge aufgetragenen Absorption sehr schwach geneigt ist, im Gegensatz zur Absorption der Alkalihalogenide, für die sie sehr steil verläuft. Dutta schloß aus seinen Versuchen, daß HBr und KJ als Ionenverbindungen angesehen werden können, ähnlich den Alkalihalogeniden.

Elektrische Momente der Halogenwasserstoffe. Nehmen wir an, daß das Halogenwasserstoffmolekül eine Ionenverbindung im üblichen Sinne darstellt, so finden wir, daß Chlorwasserstoff das elektrische Moment $\mu = e \cdot a = 6{,}06 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. haben sollte, da der Kernabstand a aus den Bandenspektren[2]) genau zu $1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmt worden ist. Der von Zahn[3]) experimentell bestimmte Wert beträgt aber nur

$$\mu = 1{,}03 \cdot 10^{-18} \text{ elst. Einh.}$$

und ist daher unvereinbar mit der Annahme, daß das HCl-Molekül aus einem an ein H^+-Ion gebundenen Cl^--Ion besteht und so eine Ionenverbindung darstellt. Aber ebenso spricht er nicht für die Annahme, daß es sich bei dieser Verbindung um eine atomare Bindung des van der Waalsschen Typs oder irgendeines anderen Typs, wie etwa Resonanzwechselwirkung, handelt. Debye[4]) hat sehr richtig bemerkt, daß es sich in dem hier besprochenen Modell nicht mehr um ein kugelförmiges Cl^--Ion handeln kann, da es unter dem Einfluß des elektrischen Feldes des H^+-Ions steht. Deswegen muß man eine Verzerrung seiner Elektronenwolke erwarten. In der Tat hat sich gezeigt, daß das Cl^--Ion einen Radius von 1,7 Å hat[5]), also viel größer als der Kernabstand 1,28 Å. Da die Frage immer noch offen zu sein scheint, schien es uns der Mühe wert, durch weitere spektroskopische Untersuchungen der Lösung näherzukommen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß selbst die Alkalihalogenide, die nach dem Franckschen Kriterium als Musterbeispiele von Ionenverbindungen angesehen werden, nach den neuen Untersuchungen von Scheffers[6]) dieselbe Anomalie zeigen wie HCl. Das elektrische Moment wurde mit der Molekularstrahlmethode bestimmt und ergab für KCl, KJ und NaJ Werte, die bei

$$\tfrac{1}{2} \cdot e \cdot (r_1 + r_2)$$

[1]) A. K. Dutta, ZS. f. Phys. **77**, 404, 1932. — [2]) International Critical Tables **5**, 409, 1929; W. Weizel, Bandenspektren, S. 327. Leipzig 1931. — [3]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924. — [4]) P. Debye, Polare Moleküle, S. 59. — [5]) Wasserstjerna, Comm. Phys. Soc. Scient. Fennicae **1**, 38. — [6]) H. Scheffers, Phys. ZS. **35**, 425, 1934.

liegen, wo r_1 und r_2 die Radien sind, die dem kugelförmigen Halogenanion und Alkalikation zugeschrieben werden. Hieraus schließen wir, daß selbst in einer typischen Ionenverbindung das Alkalikation eine große Störung in der p-Schale des Halogenions hervorruft, so daß der elektrische Schwerpunkt des Halogenions stark nach dem Alkaliion hin verschoben wird.

Versuchsanordnung. Es ist schon sehr viel über die Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe gearbeitet worden, dagegen wurde ihren Emissionsspektren[1]) nicht sehr viel Aufmerksamkeit zugewendet[2]). Wird durch eine Entladung HCl in ein freies Wasserstoffatom und ein freies Chloratom zerlegt, so müssen die beiden beim Rekombinieren ein kontinuierliches Spektrum liefern, das in allen wesentlichen Beziehungen dem Absorptionsspektrum des HCl entsprechen würde.

Ein besseres Verfahren wäre es, zwei Strahlen atomaren Wasserstoffs und atomaren Chlors gegeneinander zu schicken und das emittierte Spektrum zu beobachten. Da aber die Ausführung dieses Versuchs große Schwierigkeiten bereiten würde, haben wir versucht, die Emission durch einfache Entladung hervorzurufen. Ist unsere Anschauung vom HCl richtig, so hindert das nicht, daß HCl im Schumann-Gebiet in Absorption oder in Emission ein Bandenspektrum aufweisen könnte. Da wir aber für spektroskopisches Arbeiten in diesem Gebiet nicht eingerichtet sind, haben wir im dieser Richtung keine Versuche unternommen.

Um die betreffenden Emissionsspektren zu erhalten, haben wir durch ein Rohr, dessen Form in Fig. 1 gezeigt ist, eine Entladung von einer 12 Zoll-Induktionsspule geschickt. Das Rohr hatte zwei Platinelektroden und an seinen Enden zwei Hähne. Zuerst wurde das Gefäß durch einen der Hähne mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe mit vorgelegter Pumpe

---

[1]) W. Weizel, H. W. Wolff u. H. E. Binkele, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 459, 1930; M. Kulp, ZS. f. Phys. **67**, 7, 1931. — [2]) Nach Beendigung dieser Arbeit wurden wir auf eine Arbeit von Kulp aufmerksam, der eine Entladung durch HCl schickte und die beiden Kontinua, die auch wir beobachteten, erhielt, wobei unsere Daten ungefähr übereinstimmen. Die maximale Intensität des Hauptemissionsgebietes liegt nach Kulp bei 2580 Å. Das entspricht unseren Beobachtungen. Außerdem erhielt er ein Bandenspektrum zwischen 4000 und 3000 Å. Er schrieb es dem HCl^+ zu und analysierte es. Zur Erklärung der Kontinua wurde kein Versuch unternommen. Da die Kulpschen Spektrogramme mit einem Apparat hohen Auflösungsvermögens aufgenommen sind, kann über den kontinuierlichen Charakter der beiden Emissionsgebiete kein Zweifel herrschen. Aus unseren Untersuchungen des HBr und HJ geht auch klar hervor, daß diese Kontinua allen Halogenwasserstoffen eigen sind. Die Erklärung der Struktur dieser Verbindungen verlangt daher ihre Deutung.

evakuiert, bis das charakteristische Stickstoffglimmlicht verschwand und Röntgenstrahlen erschienen. Chlorwasserstoff wurde hergestellt, indem reine konzentrierte Schwefelsäure durch einen Tropftrichter auf reines in einer Saugflasche befindliches NaCl getropft wurde. Der Seitenansatz der Flasche war über einen Hahn mit dem Entladungsrohr verbunden. Vor dem Einlassen der Säure aus dem Tropftrichter wurde auch diese Flasche vollständig evakuiert. Nach vollendeter Evakuierung wurde die Säure langsam auf das NaCl aufgetropft und mit dem so hergestellten HCl-Gas wurde das gesamte Rohr einige Zeit lang ausgespült. Nach wiederholten Spülungen wurde der zur Pumpe führende Hahn geschlossen und der HCl-Druck im Entladungsrohr so weit gesteigert, bis er hoch genug war, eine enge, fadenförmige Entladung zu verursachen. Hiervon wurden mit einem E_3-Quarzspektrographen Spektrogramme mit Belichtungszeiten von etwa 10 Minuten aufgenommen. Es wurden auch verschiedene andere Gasdrucke versucht, um zu sehen, ob dabei das Aussehen des Spektrums verändert wird. Auf dieselbe Platte wurde ein Stickstoffspektrum aufgenommen, um sicher zu sein, daß die Luft vollständig entfernt war. Das Vergleichsspektrum lieferte ein Kupferbogen.

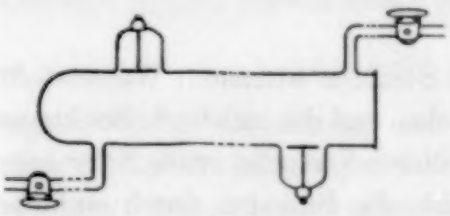


Fig. 1.

Das gasförmige HBr wurde durch langsames Erhitzen entsprechender Mengen glasiger Phosphorsäure und reiner Bromkaliumkristalle in einem Pyrexglasrohr hergestellt. Da die Spektren im allgemeinen von einer starken OH-Bande begleitet waren, welche das HBr-Spektrum zu überdecken pflegt, wurde zwischen Entstehungsrohr und Entladungsrohr ein Trockenrohr mit geschmolzenem Calciumbromid, das mit Glaswolle gepackt war, eingefügt. Vor dem Erhitzen der Mischung aus Phosphorsäure und Bromkalium wurde der gesamte Apparat lange Zeit mit einer Hochvakuumpumpe wie oben evakuiert, und wenn sicher war, daß praktisch alles okkludierte Gas entfernt war (was daraus hervorging, daß die Röntgenstrahlung der Entladung sich nicht wesentlich änderte, wenn das Abpumpen unterbrochen wurde), wurde die Mischung vorsichtig erhitzt. wobei gasförmiges HBr zu entstehen begann. Vorsichtshalber wurde der gesamte Apparat wiederholt mit dem Gas ausgespült. Dann wurde der Druck im Entladungsrohr so weit gesteigert, bis wieder eine enge Entladungsbahn im Rohr entstand. Spektren mit verschiedenen Gasdrucken, Luft- und Wasserdampf wurden mit einem Kupferbogen zum Vergleich aufgenommen.

Gasförmiges HJ wurde hergestellt, indem aus einem Tropftrichter Wasser tropfenweise auf eine Mischung entsprechender Mengen von rotem Phosphor und Jod gebracht wurde. Damit kein freies Jod in das Entladungsrohr gelangte, wurde ein Rohr mit in Glaswolle gepacktem angefeuchtetem roten Phosphor in den Weg des Gases eingeschaltet, und weiterhin ein Trockenrohr mit wasserfreiem Calciumjodid eingefügt. Da Quecksilberdampf mit HJ-Gas reagiert, war es nicht möglich, die Hochvakuumdiffusionspumpe nach der anfänglichen Evakuierung des Apparates laufen zu lassen. So wurde nur die Vorpumpe benutzt und die üblichen Ausspülungen des Apparates mit dem Gas länger und öfter fortgesetzt. Das Wasser wurde langsam in die Mischung aus rotem Phosphor und Jod eingetropft, um das HJ-Gas gleichmäßig zu erhalten. Es zeigte sich, daß das Jodwasserstoffgas in der Entladung aufspaltete, wovon ein Teil nicht rekombinierte, so daß sich an den Wänden des Entladungsrohres Jod abschied. Hierdurch wurde das HJ-Spektrum durch das Jodspektrum überlagert. Um diesen Einfluß möglichst zurückzudrängen, wurde die Entladung durch strömendes HJ-Gas geschickt; die Pumpe lief dauernd während der Entladung, und es wurde so viel Gas nachgeschickt, daß, wie bei den früheren Fällen des HCl und HBr, eine fadenförmige Entladung durch die Mitte des Rohres ging.

Ergebnisse. In allen drei Fällen wurde beobachtet, daß bei hohen Gasdrucken die Spektren hauptsächlich kontinuierlich sind. Bei allen wurde mehr als ein Gebiet kontinuierlicher Emission beobachtet, von denen aber immer eines überwiegt. Diese fallen qualitativ mit den Absorptionsspektren zusammen. Die Intensität ist am größten am langwelligen Ende des stärksten Gebietes kontinuierlicher Emission, das sich über einige hundert Ångström erstreckt. Ferner zeigte es sich, daß Art und Lage des Gebietes kontinuierlicher Emission durch Änderungen des Gasdruckes nicht beeinflußt werden. Andere mögliche Änderungen der Entladungsspannung und der Rohrlänge ändern ebenfalls nicht den Charakter der Spektren. Dies haben wir als Vorzug gegenüber den Absorptionsspektren angesehen, wo

Tabelle 1.

	Hauptemissionsgebiet			Nebenemissionsgebiet			E thermochemische Energie	ΔE Differenz zwischen Spalte 4 und 8
	Einsetzen	Maximum		Einsetzen	Maximum			
	λ in mμ	λ in mμ	kcal/Mol	λ in mμ	λ in mμ	kcal/Mol		
HCl . .	261	258	111	315	314	94	101	10
HBr . .	290	287	99	351	348	82	86	13
HJ . .	345	340	83	428	428	67	70	13

wegen der Änderung des Absorptionsgebietes mit der Äquivalentlänge der Gassäule eine gewisse Dehnung in der Deutung der Ergebnisse möglich war. Die Tabelle 1 gibt die Lagen der für die Halogenwasserstoffe beobachteten Maxima. Die den Maxima entsprechenden Wellenlängen sind in kcal pro Mol umgerechnet worden, die in Spalte 4 und 7 angegeben sind.

Diskussion. Die Werte in Spalte 8 sind die thermochemischen Dissoziationsenergien eines normalen Halogenwasserstoffmoleküls in ein normales H-Atom und ein normales Halogenatom. Sie sind folgendermaßen abgeleitet:

$$(HCl) = \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 - 22\text{ kcal}$$
$$= H + Cl - \tfrac{1}{2}(6{,}93)\text{ Volt} - 22\text{ kcal}$$
$$= H + Cl - 101\text{ kcal}$$
$$(HBr) = \tfrac{1}{2}H_2 + Br_{fl} - 8{,}44\text{ kcal}$$
$$= \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Br_2 - s - 8{,}44\text{ kcal}$$

(wo s die Sublimationswärme des Br_{fl} ist)

$$= H + Br - \tfrac{1}{2}(4{,}46)\text{ Volt} - \tfrac{1}{2}(1{,}96)\text{ Volt} - 8{,}44\text{ kcal} - 3{,}85\text{ kcal}$$
$$= H + Br - \tfrac{1}{2}(6{,}42)\text{ Volt} - 12{,}3\text{ kcal}$$
$$= H + Br - 86{,}1\text{ kcal}$$
$$(HJ) = \tfrac{1}{2}H_2 + [J] + 6{,}4\text{ kcal}$$
$$= \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}(J_2) - s + 6{,}4\text{ kcal}$$
$$= H + J - \tfrac{1}{2}(6{,}0)\text{ Volt} + (6{,}4 - 7{,}5)\text{ kcal}$$
$$= H + J - 70\text{ kcal}$$

Es zeigt sich also, daß die zum Aufspalten des Moleküls in zwei normale Atome notwendige thermochemische Energie beträchtlich von der Energie abweicht, die dem Maximum (was in diesen Fällen dasselbe wie das Einsetzen bedeutet) der Emissionsspektren entspricht. Die Differenzen sind in Spalte 9 der Tabelle 1 zusammengestellt. Sie entsprechen offenbar nicht den Anregungsenergien[1]) der Halogenatome von $^2P_{3/2}$ nach $^2P_{1/2}$.

Versuch einer Deutung. Wir haben jedoch versucht, die Ergebnisse durch Betrachtung der Bildung des HCl-Moleküls aus atomarem H und atomarem Cl nach Hund[2]), Mulliken[3]), London[4]) und anderen zu deuten.

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926. — [2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 659, 1926; **51**, 759, 1928. — [3]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929; Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932. — [4]) F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928; **50**, 24, 1928.

Die Halogenwasserstoffe zeigen im Sichtbaren oder Ultraviolett keinerlei Banden und sind wahrscheinlich aus eben diesem Grunde von den genannten Forschern nicht sehr ernstlich untersucht worden. Man kann aber ihre Theorien auf diese Fälle ausdehnen und dadurch ein befriedigendes Bild der Molekülelektronen und ihrer Quantenzahlen gewinnen. Die Elektronenkonfiguration des Moleküls kann man bestimmen, wenn die individuellen λ_t-Werte für jedes Elektron in dem betreffenden Atom spezialisiert sind, und wenn man mit Mulliken annimmt, daß diese Werte im Molekül erhalten bleiben. Die atomaren λ_t-Werte gelten jedoch für ein starkes elektrisches Feld. Bei den Halogenen ist die Atomkonfiguration für ein starkes elektrisches Feld durch die beiden Möglichkeiten gegeben, die aus demselben Grundzustand $2\,p$ hervorgehen. Im Spezialfall des Cl sind die beiden Zustände:

$$\mathrm{Cl}\,(2\,p) \xrightarrow{\text{starkes Feld}} \begin{cases} kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)\,(3\,p\pi)^4,\ {}^2\Sigma, \\ kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)^2(3\,p\pi)^3,\ {}^2\Pi. \end{cases}$$

Wir können annehmen, daß das elektrische Feld durch die Nähe des H^+-Kernes bedingt wird. Das ursprünglich zum H-Atom selbst gehörende Elektron wird auf ein höheres Quantenniveau gehoben. Um die Art dieser „Promotion" festzustellen, lassen wir uns von der Regel leiten, daß eine „Promotion" in jedem Falle auf das niedrigste zur Verfügung stehende σ-Niveau vor sich geht. Wir haben daher für das vereinte HCl-Molekül die beiden möglichen Konigurationen

$$kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)^2(3\,p\pi)^4,\ {}^1\Sigma,$$
$$kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)^2(3\,p\pi)^3(4\,s\sigma),\ {}^1\Pi,\ {}^3\Pi.$$

Im ersten Falle wird angenommen, daß das Elektron des Wasserstoffatoms auf das $3\,p\sigma$-Niveau gehoben wird, im zweiten Falle auf das $4\,s\sigma$-Niveau. Dies ist eine Folge des auf die Moleküle angewendeten Pauli-Prinzips, nach dem für $\lambda = 0$ zwei Elektronen in einer abgeschlossenen Schale vorhanden sein können, während für $\lambda \neq 0$ eine abgeschlossene Schale mit vier Elektronen gebildet wird. Die entsprechenden Molekülzustände in den beiden Fällen erhält man, wenn man die beiden Atomzustände im starken Felde kombiniert, nämlich

$${}^2\Sigma + {}^2\Sigma = {}^1\Sigma$$

und

$${}^2\Sigma + {}^2\Pi = {}^1\Pi + {}^3\Pi^*).$$

*) Wir vernachlässigen den mit ${}^1\Sigma$ unvereinbaren Fall ${}^3\Pi$.

Um Aussagen über die Stabilität der mit den beiden Elektronenkonfigurationen gewonnenen möglichen Zustände machen zu können, lassen wir uns durch die Größe der „Promotions"-Energien des Wasserstoffelektrons in den beiden Fällen leiten. Das Wasserstoffelektron ist aus einem 1 $s\sigma$-Zustand im Wasserstoffatom im ersten Falle zu einem 3 $p\sigma$-Zustand, und im zweiten Falle zu einem 4 $s\sigma$-Zustand im HCl-Molekül gehoben worden. Der Energiewert des 4 s-Niveaus im Cl- oder Ar-Atom ist viel kleiner als der des 1 s-Niveaus im Wasserstoffatom, nämlich 4 Volt[1]) gegen 13,5 Volt[2]) ungefähr. Während sich im Falle des Überganges zum 3 p-Niveau die Energiedifferenz viel kleiner ergibt [ungefähr (13,5 bis 12,96) Volt], da das Niveau in diesem Falle eine Energie von 12,96 Volt[3]) hat. Wir haben

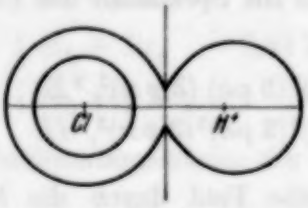


Fig. 2a.

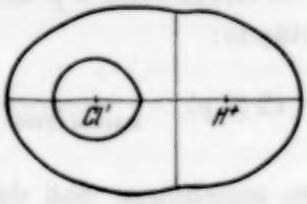


Fig. 2b.

also für den $^1\Sigma$-Zustand des HCl-Moleküls eine kleine „Promotions"-Energie und hohe Stabilität, während für den $^1\Pi$-Zustand die „Promotions"-Energie groß und das entsprechende Molekül also instabil ist. Die entsprechenden Stabilitäten in den beiden Fällen werden auch durch Betrachtungen der Londonschen[4]) Valenztheorie bestätigt. Nach London hängt die Möglichkeit der Existenz irgendeines Moleküls im stabilen Zustande von der Bildung von einer oder mehrerer Valenzbindungen beim Zusammentreten der Atome ab, wobei eine Valenzbindung durch die Bildung einer abgeschlossenen Schale aus zwei Elektronen dargestellt wird, von denen je eines von einem der Atome stammt. Für die beiden Konfigurationen des HCl-Moleküls finden wir, daß im $^1\Sigma$-Zustande die $(3\,p\sigma)^2$-Schale gebildet wird, indem von jedem Atom ein Elektron genommen wird, wogegen im anderen Falle keine abgeschlossene Schale durch das Zusammentreten der beiden Atome entsteht.

Wir haben daher im Falle des aus einem H-Atom und einem Cl-Atom gebildeten HCl-Moleküls zwei mögliche Konfigurationen, die die beiden

---

[1]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 677, 1930. — [2]) A. Fowler, „Report", S. 89. — [3]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 677, 1930. — [4]) F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928; **50**, 24, 1928.

Zustände darstellen, der tiefere $^1\Sigma$-Zustand ist stabil mit der Konfiguration $kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)^2(3\,p\pi)^4$ und der höhere Zustand $^1\Pi$ ist instabil und hat die Konfiguration $kl\,(3\,s\sigma)^2(3\,p\sigma)^2(3\,p\pi)^3(4\,s\sigma)$. Da wir es also mit einem stabilen $^1\Sigma$-Zustand und einem höher liegenden instabilen $^1\Pi$-Zustand zu tun haben, erwarten wir ein kontinuierliches Spektrum des HCl, das einem Übergang von einer Abstoßungskurve zu einer muldenförmigen Potentialkurve entspricht, wie Fig. 2a und 2b zeigt. Dieser Übergang ergibt ein kontinuierliches Emissionsspektrum.

Wir werden ferner auf Grund der Londonschen Theorie der Molekülbildung und der Slaterschen Werte für die Atomradien[1]) zeigen, daß der Kernabstand zwischen den beiden Atomen kleiner wird als die Summe der beiden einzelnen Atomradien beträgt, und daß folglich der Radius eines der beiden Atome bei der Molekülbildung sowie zur Zeit der Dissoziation kürzer wird. London hat gezeigt, daß bei einem Molekülzustand, in dem die beiden Atome sich gegenseitig abstoßen, die Ladungsdichtekurven in der auf der Kernverbindungslinie senkrecht stehenden Mittelebene einen Knoten haben. Eine derartige Knotenbildung ist mit merklicher „Promotions"-Energie des Elektrons verknüpft. Bei homöopolarer Bindung dagegen, die zu der Bildung eines stabilen Moleküls führt, existiert keine derartige Knotenebene zwischen den beiden Atomen. Das ist da möglich, wo die „Promotions"-Energie des Elektrons nicht groß ist. Die beiden möglichen Fälle für den Chlorwasserstoff, die Zustände $^1\Sigma$ und $^1\Pi$ sind in der Fig. 3 dargestellt, wo (*a*) die Ladungsdichte des stabilen Moleküls und (*b*) die des instabilen Moleküls, das hoher „Promotions"-Energie entspricht", darstellen. Bei einem Elektronenübergang bleibt der Kernabstand unverändert, und wenn das HCl-Molekül sich im Zustande (*b*) befindet, so dissoziiert es, wobei ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt wird.

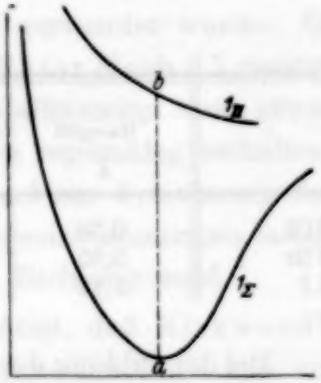


Fig. 3.

Die Dimensionen des HCl-Moleküls und der einzelnen atomaren Komponenten H und Cl führen uns in der Aufdeckung der Energiebeziehung und damit in der Deutung des beobachteten kontinuierlichen Spektrums weiter. Die Kernabstände der Halogenwasserstoffe sind aus den ultraroten

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Bandenspektren[1]) genau bekannt. Die einzelnen Atomradien sind ebenfalls von Slater[2]) auf halb empirischer Grundlage ermittelt worden. Es ergibt sich dabei, daß die Summe der Atomradien bei den Halogenwasserstoffen wirklich größer ist als der entsprechende Kernabstand. Slater hat gezeigt, daß eine derartige Verkürzung des Kernabstandes keine allgemeine Erscheinung für alle Moleküle ist. Aus der Slaterschen Arbeit kann man leicht entnehmen, daß für p-Valenzelektronen der Kernabstand zunimmt, wogegen beim Zusammentreten von zwei s-Valenzelektronen dieser Abstand abnimmt. Wenn also ein s- und ein p-Elektron zusammentreten, und wenn dabei eine Verkürzung des Abstandes entsteht, so ist dafür das s-Elektron verantwortlich, um so mehr, als die p-Valenzelektronen eine geringe Dehnung verursachen können.

Die Atomradien sind von Slater mit Hilfe der verallgemeinerten wasserstoffähnlichen Wellenfunktion $r^{n^*-1} \cdot e^r (z - s)/n^*$ berechnet worden, die durch Differenzieren die Werte der maximalen radialen Ladungsdichte zu $(n^*)^2/(r - s)$ liefert. Die betreffenden Werte für die Atomradien und die berechneten und beobachteten Kernabstände sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

	r_{Halogen} Å	$r_H + r_{Hal}$ (mit $r_H = 0{,}53$) Å	ϱ Kernabstand Å	$r_H + r_{Hal} - \varrho$ Å	$r_{H'}$ (verkürzt) Å
HCl . . .	0,78	1,31	1,282	0,028	0,502
HBr . .	0,95	1,48	1,42	0,06	0,47
HJ . . .	1,12	1,65	1,62	0,03	0,50

Bei der Bildung der Moleküle vom Typ b bedingt dies eine Kontraktion des Wasserstoffradius gegenüber dem normalen Bohrschen Radius der ersten Bahn, wenn wir annehmen, daß das Halogenatom unbeeinflußt bleibt. Die Größe der Kontraktion ist in der fünften Spalte der Tabelle 2 angegeben. Sie bedeutet offenbar, daß die zum Aufspalten eines normalen Halogenwasserstoffmoleküls erforderliche Energie gleich der Summe der zur Dissoziation in zwei normale Atome notwendigen Energie und des Energieüberschusses ist, der der Bahnverkleinerung des Wasserstoffelektrons entspricht.

Dies erklärt den Energieunterschied, der zwischen spektroskopischen und thermochemischen Energiebeziehungen beobachtet wird und in Tabelle 1

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **44**, 235, 1927. — [2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

gezeigt wurde. Wenn wir den so erhaltenen Energieüberschuß mit der Gesamtenergie des Elektrons im normalen Wasserstoffatom vergleichen, so erhalten wir ein Maß für den Zusammenhang zwischen Bohrschem Radius und Kontraktion des Wasserstoffradius im Molekül. Der Vergleich geht ganz gut bei HCl und HJ, beim HBr ist aber die Abweichung ziemlich groß, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

	$r_{H'}$ (verkürzt)	$\frac{r_{H'}}{r_H}$	ΔE spektr. — ber.	$\frac{E + \Delta E}{E}$
HCl	0,502	0,95	10	0,97
HBr	0,47	0,90	13	0,95
HJ	0,50	0,94	13	0,95

Man muß aber auch berücksichtigen, daß die Unregelmäßigkeit beim HBr auch bei der von Slater durchgeführten Berechnung des Kernabstandes auftritt, und da es sich um keine grundlegende Abweichung des Aufbaues handelt, muß das an der empirischen Formel liegen, die in den einzelnen Fällen zur Berechnung der Atomradien verwendet wurde. Es ist möglich, daß der Wert von n^* für $n = 4$, den Slater gleich 3,7 gesetzt hat, und auch die Form der Wellenfunktion für das allgemeine Atom etwas zu verändern ist, damit sich alle drei Verbindungen regelmäßig verhalten. Slater hat selber später[1]) eine allgemeinere Formel zur Berechnung der Atomkonstanten angegeben. Die beobachteten Übereinstimmungen lassen hoffen, daß die gegebene Erklärung in die richtige Richtung weist.

Dies wird auch noch weiterhin dadurch bestätigt, daß Kirkwood[2]) vor kurzem die elektrischen Momente der Halogenwasserstoffmoleküle auf wellenmechanischer Grundlage nach einem Modell berechnet hat, das dem hier benutzten Bilde nicht unähnlich ist. Hierdurch sind nun die Schwierigkeiten, die sich der Erklärung der elektrischen Momente dieser Moleküle entgegengestellt haben, theoretisch beseitigt. Das elektrische Moment μ wurde nach der Formel

$$\mu = M_0 + M_e$$

berechnet, wo M_0 gleich eR ist, und M_e das Moment der Elektronenverteilung in Richtung der Kernverbindungslinie bedeutet. Es ist also

$$\mu = eR + M_e$$

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **42**, 33, 1932. — [2]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **42**, 33, 1932.

mit

$$M_e = -e \int \bar{\psi} \sum_{j=1}^{n} z_j \psi \, d\tau.$$

ψ ist die gestörte Wellenfunktion und z die Koordinate des Elektrons. Berechnet man die gestörte Wellenfunktion ψ nach der Formel

$$\psi = \psi_0 \frac{1 + \lambda (V - E_1)}{\sqrt{1 + g}},$$

wo V das Störungspotential, E_1 die Energie und λ einen Parameter bedeuten, so kann man zu einer Beziehung für μ in der Form

$$\mu = e R (1 - \alpha_e / R^3)$$

gelangen, in der

$$\alpha_e = \frac{(\sqrt{n\alpha} - 2C_1/3)(\sqrt{n\alpha} - 2C_2 3)}{n + C_2} \cdot \frac{1 - g}{1 + g}.$$

C_1, C_2 und C_3 sind dabei durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$C_1(R) = R^2 e^{-\beta R} \left\{ \varphi_2 - \varphi_{-4} - 3[\varphi_0 + \varphi_{-2} - 2\varphi_{-1}] + 3 e^{-\beta R} \left[\frac{\varphi_0 - \varphi_{-1}}{8} \right]^2 \right\},$$

$$C_2(R) = e^{-\beta R} \left\{ 2\varphi_1 + \varphi_{-4} - \varphi_0 - 2R \left[\frac{\varphi_0 - \varphi_1}{8} \cdot \frac{\Sigma r^3}{R^3} + (\varphi_{-5} - 3\varphi_{-1} + \varphi_{-3}) - (\varphi_{-4} + 3\varphi_{-2} + \varphi_2) + \frac{e^{-\beta R}}{8} (\varphi_0 - \varphi_{-1})(3\varphi_0 + 3\varphi_{-2} + \varphi_{-4} - 6\varphi_{-1} - \varphi_2) - e^{2\beta R} (\varphi_0 - \varphi_1)/32 \right] \right\},$$

$$C_3(R) = R^2 \cdot e^{\beta R} \{\varphi_2 - \varphi_{-1}\};$$

wo

$$\beta = 2(z - s) n^*,$$

$$\varphi_m = 8 e^{\beta R} \frac{\int_R^\infty \left(\frac{r}{R}\right)^m r^{2n^*} \cdot e^{\beta r} \, dr}{\int_0^\infty r^{2n^*} \cdot e^{\beta R} \, dr},$$

und α die Polarisierbarkeit in einem homogenen Felde bedeuten. Diese ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{4}{9} \cdot \frac{[\sum \bar{r}^2]^2}{n} \cdot a_0^3.$$

Die auf diese Weise von Kirkwood ermittelten Werte für μ bestätigen ziemlich befriedigend die experimentellen Werte, wie Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4. $\mu \cdot 10^{18}$.

	HCl	HBr	HJ
Berechnet	1,09	0,88	0,31
Beobachtet	1,03	0,78	0,38

φ_0 und V sind hierbei unter der Annahme angesetzt, daß der Wasserstoffkern in die Elektronenwolke des Cl^--Ions eindringt und daß außerhalb der Kugel mit dem Radius R, die in Fig. 4 dargestellt ist, acht Elektronen verteilt sind. Dies stimmt mit den allgemeinen Überlegungen dieser Arbeit überein, nach denen im normalen durch Fig. 2a dargestellten HCl-Molekül der H-Kern in die Elektronenwolke eintritt und außerhalb der Kugel R eine Elektronenverteilung vorhanden ist. Es ist jedoch auf Grund unserer Zuordnung der Elektronen auf Quantenniveaus notwendig, die Gesamtzahl der von Kirkwood in Betracht gezogenen Außenelektronen zu ändern.

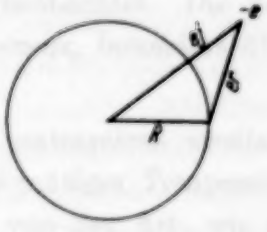


Fig. 4.

Trotzdem ist es klar, daß die Lösung der Frage nach dem molekularen Aufbau der Halogenwasserstoffe in der hier angedeuteten Richtung gesucht werden muß, da diese mit der heutigen Auffassung von den Molekülelektronen übereinstimmt und sie auch die in dieser Arbeit gezeigten spektroskopischen Befunde einigermaßen zu erklären vermag, sowie auch die Angaben über die elektrischen Momente, die Kirkwood nach einer Annahme gegeben hat, die zu unserem Bilde paßt.

Zusammenfassung.

1. Die Emissionsspektren der Halogenwasserstoffe wurden photographiert; es zeigte sich, daß sie Kontinua mit fester langwelliger Grenze darstellen.

2. Die Gebiete intensivster kontinuierlicher Emission, die den normalen Halogenwasserstoffen zugeschrieben werden, entsprechen nicht der Dissoziation in zwei normale Atome oder in ein normales und ein angeregtes Atom. Man kann daher nicht schlechtweg von Atombindung oder Ionenbindung sprechen.

3. Die Quantenzahlen aller Elektronen dieser Moleküle wurden nach dem Vorgehen von Mulliken und Hund bestimmt. Dabei wurden zwei Zustände verschiedener Elektronenkomiguration gewonnen. Es wurde gezeigt, daß die dem tieferen Zustand entsprechende Konfiguration stabil ist, während die des höheren Zustandes instabil ist. Man kann so ein dem beobachteten entsprechendes kontinuierliches Spektrum erwarten.

4. Aus dem Londonschen Molekülmodell mit Abstoßungskräften und den Slaterschen Atomabmessern ließen sich die den beobachteten Spektren entsprechenden Energiebeziehungen erklären.

5. Ferner wurden die elektrischen Momente dieser Moleküle diskutiert.

Unser Dank gebührt Sir J. C. Bose für das Entgegenkommen, das wir beim Ausführen dieser Arbeit im Bose Research Institute genossen haben, sowie Herrn Professor Dr. M. N. Saha für fördernde Kritik an der Arbeit.

Über die kontinuierliche Bande des Glycerins.

Von S. M. Mitra in Dacca (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1934.)

Einleitung. Seit der Entdeckung der Ramanstrahlung sind eine große Zahl von Untersuchungen über den Raman-Effekt am Glycerin ausgeführt worden. Bei der Untersuchung des Raman-Effektes am Glycerin haben Vakataswaran[1]), Carelli und Went[2]) und andere eine deutliche kontinuierliche Bande beobachtet, die einige von ihnen der Fluoreszenz des Glycerinmoleküls selbst, andere der Anwesenheit fremder Bestandteile und noch andere dem photochemischen Produkt zugeschrieben haben, das durch die Einwirkung ultravioletten Lichtes auf Glycerin entsteht. Bei der Ausführung der Untersuchung über die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstoffen und anderer einfacher organischer Verbindungen in Lösungen haben wir auch eine deutliche Fluoreszenz des Glycerins beobachtet. Die vorliegende Arbeit gibt einen Bericht über diese Fluoreszenz, besonders über die Polarisation dieser sekundären Strahlen.

Herstellung von reinem Glycerin. Merckscher extrareines zweifach destilliertes Glycerin wurde langsam im Vakuum bei mäßiger Temperatur in ein sorgfältig gereinigtes Doppelgefäß destilliert von der Art, wie sie allgemein bei Lichtstreuversuchen benutzt werden. Die erste Fraktion (etwa ein Drittel der ursprünglichen Menge) wurde entfernt und die übrige Flüssigkeit wiederum im Vakuum in ein zweites Doppelgefäß destilliert. Die so erhaltene mittlere Fraktion wurde für die Versuche benutzt.

Fluoreszenzbande. Das das destillierte Glycerin enthaltende Gefäß wurde mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 3650 Å bestrahlt. Dies wurde von einem mit einem Quecksilberbogen beleuchteten Monochromator gewonnen. Das senkrecht fluoreszierte Licht wurde durch eine Linse auf den Spalt eines speziell für diese Untersuchung angeordneten Spektrographen geworfen und eine Aufnahme gemacht. Gleiche Aufnahmen wurden mit monochromatischer Erregung durch 3131 Å ausgeführt. Fig. 1 zeigt das vergrößerte Spektrogramm.

---

[1]) S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **3**, 105, 1928/29. — [2]) A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **80**, 232, 1933.

Aus dem Spektrogramm geht hervor, daß die Fluoreszenzbande sich von etwa 367 mμ bis etwa 493 mμ mit einem Maximum bei etwa 43,3 mμ erstreckt. Wiederholte Reinigung der Flüssigkeit und Verwendung verschiedener Glycerinsorten (im Laboratorium destilliert) beeinflußten weder

Fig. 1.

die Intensität noch die Lage der Bande als Ganzes noch die Lage maximaler Intensität.

Ursprung der Fluoreszenz. Die Herkunft der beobachteten Glycerinbande ist Gegenstand einer langen Kontroverse gewesen. Es gibt drei mögliche Ursachen für diese Bande.

a) Die Bande stammt von fluoreszierenden Verunreinigungen.

b) Sie stammt von der Substanz, die durch photochemische Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf Glycerin entsteht und ihrerseits fluoresziert.

c) Die Bande stammt von der Fluoreszenz der Glycerinmoleküle selbst.

Angesichts der Tatsache, daß die kontinuierliche Bande selbst nach wiederholter Destillation des Glycerins bestehen blieb, ist die erste Möglichkeit ausgeschlossen. Um zu sehen, ob irgendeine photochemische Reaktion vor sich geht, nahmen wir zwei abgeschmolzene ausgepumpte Gefäße, die frisch destilliertes Glycerin enthielten. Das eine wurde mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, das andere im Dunkelzimmer aufgehoben. Als wir dann beide Gefäße der Strahlung 3650 Å eines Quecksilberbogens aussetzten, beobachteten wir keinen Unterschied in der Intensität der kontinuierlichen Bande als etwaiges Ergebnis der Belichtung durch das ultraviolette Licht der Sonne. Hiernach und nach anderen später zu erwähnenden Überlegungen neigen wir zu der Annahme, daß die kontinuierliche Bande von der Fluoreszenz der Glycerinmoleküle stammt.

Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenzbande. Der Einfluß der Temperatur auf die sekundäre Strahlung wurde durch Aufnahme von Vergleichsspektren untersucht. Das Glyceringefäß wurde in ein wassergefülltes rechteckiges Gefäß gebracht, das mit einem Brenner erhitzt wurde. Ein im Wasserbad befindliches Thermometer zeigte die Temperatur an.

Nachdem die notwendigen Vorkehrungen getroffen waren, damit kein Streulicht in den Spalt des Spektrographen gelangte, wurden zwei Aufnahmen mit gleicher Belichtungsdauer gemacht, eine bei 30° C (Fig. 1a) und eine zweite bei 98° C (Fig. 1b). Unnötig zu sagen, daß der Quecksilberbogen während beider Aufnahmen konstanten und stetigen Strom (2,5 Amp.) verbrauchte. Das Spektrogramm zeigt, daß ein merkliches Fallen der Intensität mit steigender Temperatur zu beobachten ist.

Ein ähnlicher Effekt läßt sich durch Zusetzen von Wasser, wodurch die innere Reibung herabgesetzt wird, beobachten. Der Grund hierfür ist klar, wenn wir den Intensitätszuwachs dadurch deuten, daß die Desaktivierung angeregter Glycerinmoleküle durch normale Moleküle seltener eintritt; denn in einem zäheren Medium ist die Diffusionsgeschwindigkeit der angeregten Moleküle, die maßgebend für die Häufigkeit ihrer Zusammenstöße ist, herabgesetzt.

Im Vorübergehen sei hier erwähnt, daß aus den Mikrophotometerkurven hervorgeht, daß innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes (30 bis 98° C) sich die Lage maximaler Intensität der Fluoreszenz nicht verschiebt.

Polarisation des Fluoreszenzlichtes. Die Polarisation des von Glycerin ausgesandten Fluoreszenzlichtes wurde nach der Cornuschen Methode unter Verwendung von Doppelbildprisma und Nicol gemessen. Als Lichtquelle wurde das Licht von einem Quarzquecksilberbogen benutzt, das durch einen Hilgerschen Monochromator konstanter Ablenkung monochromatisch gemacht wurde. Um von der durch den Quarz des Monochromators bedingten unbekannten Polarisation frei zu sein, wurde das austretende Licht, ehe es auf die fluoreszierende Flüssigkeit fiel, durch ein Polarisationsprisma geschickt. Die Flüssigkeit befand sich in einem rechteckigen Gefäß. Die im allgemeinen zur Anregung benutzten Quecksilberlinien waren 3650, 3131—26, 2537 Å. Die teilweise Polarisation des senkrecht austretenden Fluoreszenzlichtes wurde auf die übliche Weise gemessen. Da das Verfahren dieser Messungen durchaus bekannt ist, sehen wir von einer Beschreibung ab. Die Messungen wurden sowohl visuell wie photographisch ausgeführt.

Bezüglich der von uns benutzten Bezeichnungen ist folgendes zu sagen: Das einfallende Licht ist linear polarisiert und die Messungen beziehen sich auf Fluoreszenzlicht, das senkrecht zu der Ebene ausgestrahlt wird, die Schwingungsrichtung und Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes enthält. Das Fluoreszenzlicht ist im allgemeinen teilweise polarisiert, wobei die Schwingungen längs der Fortpflanzungsrichtung im allgemeinen

schwächer sind als die dazu senkrechten. Die Polarisation wird wie üblich durch das Verhältnis zwischen der Intensitätsdifferenz der beiden Schwingungen zu ihrer Intensitätssumme, angegeben in Prozentzahlen, gemessen.

Abhängigkeit der Polarisation von der Wellenlänge. Die Polarisation der Fluoreszenz des Glycerins, die durch Strahlung verschiedener Wellenlängen angeregt wird, ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wellenlänge der erregenden Strahlung	p Polarisation in Prozenten	Wellenlänge der erregenden Strahlung	p Polarisation in Prozenten
		3131 Å	13
3650	43	2537	29

Glycerin zeigt ebenso wie Äsculin, Naphthylamin und andere Stoffe in Lösung keine *negative* Polarisation bei 3131 Å.

Spektrale Analyse der Fluoreszenzstrahlung. Wir sahen schon, daß sich die Fluoreszenz über ein beträchtliches Spektralbereich erstreckt und die oben angegebene Polarisation bezieht sich offenbar auf die gesamte Fluoreszenzstrahlung. Es wäre natürlich von Interesse zuzusehen, ob die verschiedenen Spektralbereiche innerhalb der Fluoreszenzbande alle dieselbe Polarisation aufweisen.

Von Zeit zu Zeit sind verschiedene Versuche unternommen worden, um festzustellen, ob die Polarisation für die ganze Fluoreszenzbande überall die gleiche ist. Weigert[1]) fand, daß die Polarisation am stärksten am roten Ende der Fluoreszenzbande ist, Wawilow und Lewschin[2]), die zur Trennung der verschiedenen Spektralbereiche mit Filtern arbeiteten, fanden die Polarisation praktisch überall gleich. Das wurde von Wawilow[3]) und Merritt[4]) bestätigt. Aber für Äsculin in Zucker und Gelatinelösung fanden Pringsheim und Wawilow[5]) die Polarisation auf dem kurzwelligen Ende der Bande am stärksten. Vor kurzem hat Mitra[6]) hierüber eine ausführliche Untersuchung angestellt und gefunden, daß für Fluoreszein, Rhodamin, salicylsaures Natrium, Orthoaminobenzoesäure, Naphthylamin in Glycerin und Gelatine die Polarisation über die ganze Bande dieselbe ist.

---

[1]) F. Weigert, Phys. ZS. **23**, 232, 1922. — [2]) S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923. — [3]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721, 1925. — [4]) E. Merritt u. D. R. Morey, Phys. Rev. **36**, 1386, 1930. — [5]) P. Pringsheim u. S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **37**, 705, 1926. — [6]) S. M. Mitra, Current Science **2**, 176, 1933.

Der Versuch wurde mit einem nur mit Glasoptik ausgestatteten Spektrographen ausgeführt, der auf bekannte Weise auf seine Polarisation untersucht war. Licht aus einem Monochromator fiel, nachdem es polarisiert war, auf die fluoreszierende Lösung. Die senkrechte Fluoreszenzstrahlung wurde mit einer Linse großer Brennweite auf den Spalt des Spektrographen gesammelt. Durch ein vor dem Spalt passend gerichtetes Nicol und eine Hartmannsche Blende können die beiden Hauptkomponenten der Fluoreszenzstrahlung direkt übereinander photographiert werden; die Belichtungszeiten wurden so bemessen, daß die beiden Komponenten in den Spektrogrammen gleich werden. Ein Blick auf diese Spektrogramme zeigt nun, daß die beiden Komponenten über das ganze Spektralgebiet gleich intensiv sind, woraus hervorgeht, daß die Polarisation für die verschiedenen Gebiete innerhalb der Fluoreszenzbande gleich ist. Dies bestätigt unsere frühere Behauptung, daß die ganze Fluoreszenzbande eine Einheit bildet.

Einfluß der Temperatur auf die Polarisation. Die Temperatur wirkt auf zwei Weisen ein; einmal wird durch die vermehrte thermische Bewegung bei höheren Temperaturen p kleiner werden; zum anderen tritt noch ein indirekter Einfluß auf, der in derselben Richtung wirkt; er ist durch die mit der Temperaturänderung verknüpfte Änderung der inneren Reibung gegeben. Die Werte für die Polarisation in Prozentzahlen p sind in Tabelle 2 zusammengestellt und die Temperaturabhängigkeit in Fig. 2 gezeigt, beides für die Erregung mit monochromatischer Strahlung der Wellenlängen 3650 und 3131 Å.

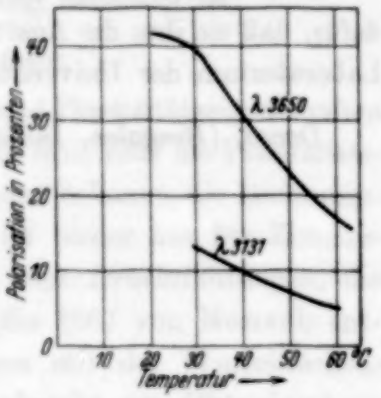


Fig. 2.

Tabelle 2[1]).

Temperatur ° C	p Polarisation in Prozenten		Temperatur ° C	p Polarisation in Prozenten	
	3650 Å	3131 Å		3650 Å	3131 Å
20	42	—	50	23	7
30	40	13	60	17	5
40	31	10			

Für noch höhere Temperaturen konnten die Messungen von p nicht fortgesetzt werden, da die Intensität sehr gering war.

[1]) Die Messungen wurden vermittelst der Savartschen Plattenmethode ausgeführt.

Einfluß fremder Salze. Es wurde auch der Einfluß von Kaliumjodid auf die Polarisation des Fluoreszenzlichtes mit Hilfe einer Savartschen Platte untersucht. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Durch 3650 Å erregtes Glycerin.

Konzentration des KJ $\times 10^3$ g/cm^3	0	2	10
Polarisation in Prozenten	43	45	45

Durch das Hinzufügen des KJ wird zweierlei verursacht; erstens steigt der Betrag von p und zweitens nimmt die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ab. Die beste Erklärung für die Intensitätsverminderung durch das Salz bieten vielleicht die desaktivierenden Zusammenstöße zweiter Art zwischen den angeregten Glycerinmolekülen und den Salzmolekülen.

Zum Schluß dankt der Verfasser der Universitätsbehörde von Dacca dafür, daß sie ihm die Ausführung dieser Untersuchung im Physikalischen Laboratorium der Universität ermöglichte.

Dacca, (Bengalen, Indien), University, Physics Laboratory.

Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus von Steinsalzkristallen in höheren Temperaturen.

Von **Heinz Wolff** in Halle (Saale).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1934.)

Die Richtungsabhängigkeit der Translationseigenschaften des Steinsalzes wurde bei 400° C für Zugrichtungen aus einer Würfelebene und einer Rhombendodekaederebene untersucht. Als Gleitebenen sind im homogenen Zugversuch (100), (110) und (111) festgestellt, mit der Würfelflächendiagonale als gemeinsamer Gleitrichtung. Der Gleitrichtung kommt in mehrfacher Weise der Vorrang vor den Gleitebenen zu. Für jene Spannungen, bei denen die ersten sichtbaren Gleitspuren auftreten, bewährt sich das Schubspannungsgesetz nur über jene Wechsel des Translationsmechanismus hinweg, bei denen die wirksame Gleitrichtung erhalten bleibt. Ändert sich die wirksame Gleitrichtung gleichzeitig mit einem Wechsel des Translationsmechanismus, so ergibt sich eine sprungweise Änderung der entsprechenden Grenzschubspannungen, wobei das Gleitsystem mit der „kürzeren" Gleitrichtung bevorzugt ist.

§ 1. Einleitung und Aufgabe.

Eine vollständige Kenntnis der Kohäsions- und Plastizitätseigenschaften ist noch für keine einzige Kristallart erreicht. So sind auch die Plastizitätseigenschaften des *Steinsalzes* noch nicht ausreichend bekannt; die Richtungsabhängigkeit seines Translationsmechanismus ist bisher nur für Zimmertemperatur näher untersucht. Für die Zug- oder Druckrichtungen, die in einer Würfelebene enthalten sind, besteht die 1867 von Reusch entdeckte Gleitung nach *Rhombendodekaederebenen* mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung[1]). Bei Druck senkrecht zur Oktaederebene sind ultramikroskopisch *Würfelgleitebenen* festgestellt[2]). An bewässerten Steinsalzkristallen wurde kürzlich die Richtungsabhängigkeit der Translation für alle Zugrichtungen einer Rhombendodekaederebene untersucht; mit Hilfe des Schmidschen Schubspannungsgesetzes wurde für Winkel zwischen Zugrichtung und Würfelkante kleiner als 42° und größer als 69° *Rhombendodekaedergleitung*, im übrigen Winkelbereich *Würfelgleitung* festgestellt, wobei die Würfelflächendiagonale auch als Gleitrichtung der Würfelebenen angenommen ist[3]). Das Schubspannungsgesetz hat sich dabei

[1]) G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 476, 1932 (NaCl); W. Schütze, ebenda **76**, 135, 151, 1932 (KCl, KBr). — [2]) E. Rexer, ebenda **76**, 735, 1932, Fig. 10. Ein von M. J. Buerger, Amer. Min. **15**, 114, 126, 1930, für die Alkalihalogenide behaupteter Nachweis einer Würfeltranslation wurde von O. Mügge, Centralbl. f. Min. 1931, S. 253 als unbegründet erkannt und von G. F. Sperling (a. a. O., S. 485) sowie W. Schütze (a. a. O., Anm. 1 auf S. 149) widerlegt. — [3]) S. Dommerich, ZS. f. Phys. **90**, 189, 1934; K. H. Dommerich, ebenda **80**, 242, 1933.

sowohl für jene Spannungen bewährt, bei denen die ersten stärkeren plastischen Dehnungen auftreten[1]), als auch für die Spannungen, bei denen die ersten Translationsstreifen auf den Seitenflächen der Kristallstäbchen sichtbar werden[2]).

Abgesehen von Zugversuchen senkrecht zur Würfelebene, die unverändert Gleitung nach Rhombendodekaederebenen ergeben hatten[3]), liegen in höheren Temperaturen im Gegensatz zu den Zimmertemperaturversuchen bisher nur Angaben über inhomogen verformte Kristalle vor. Tammann und Salge fanden im Temperaturbereich von 100 bis 550° C neben *Dodekaedergleitung* auch *Oktaedergleitung* und erwähnen dies auch nach Joffé[4]); die von ihnen gezogenen Folgerungen über die Gleitrichtungen der Oktaederebenen sind nach ihren Versuchsergebnissen wohl nicht als gesichert anzusehen und befinden sich auch mit unseren Feststellungen in Widerspruch.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Translationsmechanismen des Steinsalzes auch für höhere Temperaturen an *homogen* verformten Kristallen aufzufinden und den Geltungsbereich des Schubspannungsgesetzes an ihnen klarzustellen. Es wurden dafür Zugrichtungen sowohl aus einer Würfelebene als auch aus einer Rhombendodekaederebene untersucht. Die nachfolgenden Ergebnisse beschränken sich auf alle jene Feststellungen, die aus Beobachtungen von *Translationsspuren auf den Kristallflächen* abgeleitet werden können. Im Anschluß daran wurden Versuche zur Richtungsabhängigkeit des durch solche Spuren gekennzeichneten Plastizitätsbeginns ausgeführt. Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Verformungseigenschaften in Zimmertemperatur und in höheren Temperaturen wurden schließlich Beobachtungen zur Temperaturabhängigkeit des Translationsbeginns angestellt, sowie zur Frage der Geltung des Normalspannungsgesetzes.

Die Versuche wurden an vier verschiedenen natürlichen Steinsalzarten (Staßfurt, Heilbronn, Celle, „Steinsalzsyndikat") sowie teilweise auch an synthetischen Kristallen („S 4") aus reinstem Kahlbaum-NaCl mit Analysenschein durchgeführt, wobei grundsätzliche Verschiedenheiten nicht feststellbar waren. Die gesägten Steinsalzstäbchen wurden ausnahmslos durch 6 Stunden bei 600° C getempert und danach mit Wiener Kalk und Aceton poliert. Die Befestigung in den Metallfassungen der Verformungs-

[1]) S. Dommerich, ZS. f. Phys. **90**, 189, 1934; K. H. Dommerich, ebenda **80**, 242, 1933. — [2]) W. Schütze, ebenda **76**, 151, 1932 (KCl, KBr). — [3]) W. Theile, ebenda **75**, 763, 1932; D. Mahnke, ebenda **90**, 177, 1934. — [4]) G. Tammann u. W. Salge, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **57**, 117, 1928.

apparatur erfolgte mittels eines temperaturbeständigen Zementkittes[1]). Während der stetigen und erschütterungsfreien Belastung wurden die Versuchsstäbchen bei allen Temperaturen zwischen gekreuzten Nicols beobachtet[2]). Die Verformung wurde zumeist vor dem Zerreißen abgebrochen. Nach dem Abkühlen wurden die zur Orientierungsbestimmung angespaltenen Stäbchen mikroskopisch untersucht.

§ 2. Zugrichtungen aus einer Würfelebene.

Die Untersuchung der in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen wurde bei 400° C ausgeführt. Die Versuchsstäbchen waren aus Würfelspaltplatten für verschiedene Winkel $\varphi_{(100)}$ zwischen Würfelkante und Zugrichtung herausgesägt, besaßen also ein Würfelflächenpaar und ein dazu senkrechtes Flächenpaar. Die auftretenden Gleitebenenspuren sind demnach durch die Winkel $\omega_{(100)}$ und $\omega_{\perp(100)}$ zu kennzeichnen, die die Zugrichtung mit der Translationsstreifung auf jedem der beiden Flächenpaare einschließt. Die an einer größeren Anzahl von Stäbchen erhaltenen mittleren Winkelwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Richtungsabhängigkeit der Translationsspuren von Steinsalzkristallen bei 400° C für Zugrichtungen aus einer Würfelebene.

$\varphi_{(100)}$		0°	10°	20°	30°	40°	45°	
$\omega_{(100)}$	gefunden	90°	80°	70°	78,5° ± 2,3°	86,2° ± 3,8°	$\gtrless 90°$	$\sim 45°$
	berechnet	90°	80°	70°	75°	85°	90°	45°
$\omega_{\perp(100)}$	gefunden	—	44,8° ± 0,0$_5$°	43,3° ± 1,0°	51,5° ± 2,3°	55,6° ± 2,0°	56,1° ± 1,1$_5$°	30,3° ± 2,1°
	berechnet	45°	44,5°	43,2°	53,8°	54,5°	54,8°	35,2°
Gleitebenen			(110)			(111)		(110)

An den Würfelstäbchen [$\varphi_{(100)} = 0$] bestätigte sich der bereits bekannte Sachverhalt, daß hier auch in höherer Temperatur *Gleitung nach Rhombendodekaederebenen mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung* auftritt, wobei letzteres in gewohnter Weise an dem Fehlen einer beobachtbaren Streifung mit $\omega_{(100)} = 45°$ zu erkennen ist. An stark verformten Stäbchen dagegen wurde diese Streifung gelegentlich festgestellt, woraus zu entnehmen ist, daß höhere Temperaturen und Verformungsgrade ein Abweichen von der [110]-Gleitrichtung zur Folge haben können.

[1]) W. Theile, a. a. O. — [2]) D. Mahnke, a. a. O.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, stimmen auch die für $\varphi'_{(100)} = 10$ und 20^0 gefundenen Translationsspuren mit den für *Dodekaedertranslation* berechneten befriedigend überein. Von $\varphi_{(100)} = 30$ bis 45^0 trifft dies nicht

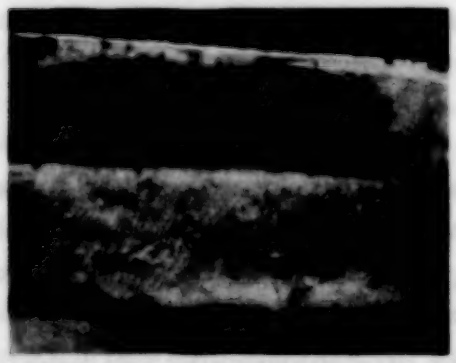


Fig. 1. Aufsicht auf zwei angeschliffene Oktaederflächen an einem Dodekaederstäbchen bei 400° C. Die Oktaedertranslation erzeugt nur auf einer der beiden Flächen Gleitspuren, so daß die Gleitrichtung in der anderen Fläche gelegen ist (15fache Vergrößerung). (Für die Reproduktion sind diese und die folgenden Abbildungen noch auf 9/10 verkleinert worden.)

mehr zu, die beobachteten Spuren können am besten durch die Annahme von *Oktaedergleitung* wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Spurwinkeln ist nicht sehr befriedigend, scheint aber desto besser zu sein, je kleiner der Verformungsgrad.

Zur Ermittlung der Gleitrichtung in den Oktaederebenen wurden Dodekaederstäbchen [$\varphi_{(100)} = 45^0$] benutzt, an denen zwei zur Zugrichtung

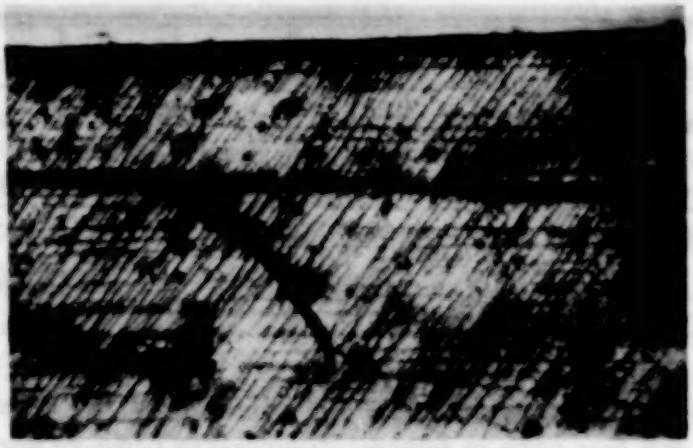


Fig. 2. Translationsstreifung der Oktaedergleitung auf einer (110)-Seitenfläche eines Dodekaederstäbchens bei 400° C. Die horizontalen Linien sind Schleifkratzer (20fache Vergrößerung).

parallele und zueinander geneigte Oktaederebenen angeschliffen waren. Nach der Verformung zeigte sich, daß entweder nur *eine* Oktaederebene (Fig. 1) oder beide zugleich Translationsstreifen parallel zu Oktaederkanten (= Würfelflächendiagonalen) aufwiesen. Die Tatsache, daß eine der angeschliffenen Oktaederflächen ohne Gleitspuren bleiben konnte, ergibt

eindeutig, daß die Gleitrichtungen der Oktaederebenen ebenso wie die der Rhombendodekaederebenen *Würfelflächendiagonalen* sind. Das Auf-

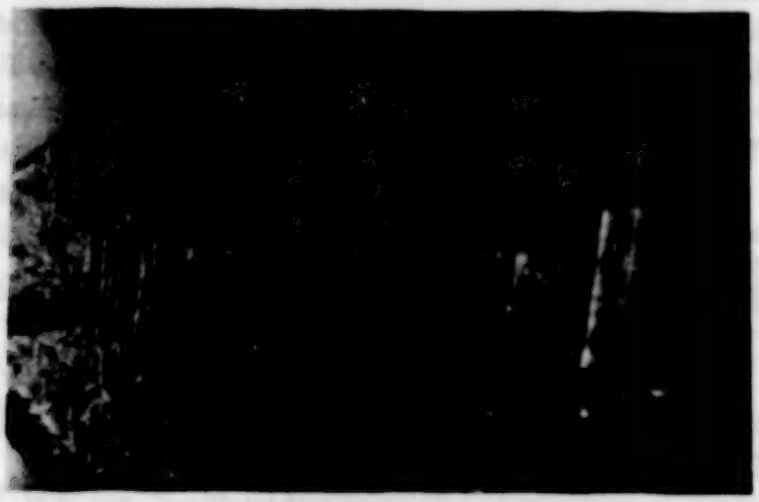


Fig. 3. Translationsstreifung der Oktaedergleitung auf einer (100)-Seitenfläche eines Dodekaederstäbchens bei 400° C und 270 g/mm². Beginn der Abweichung von dem theoretisch geforderten Verlauf senkrecht zur Stäbchenlängskante. Links angespaltene Würfelebenen (20fache Vergrößerung)

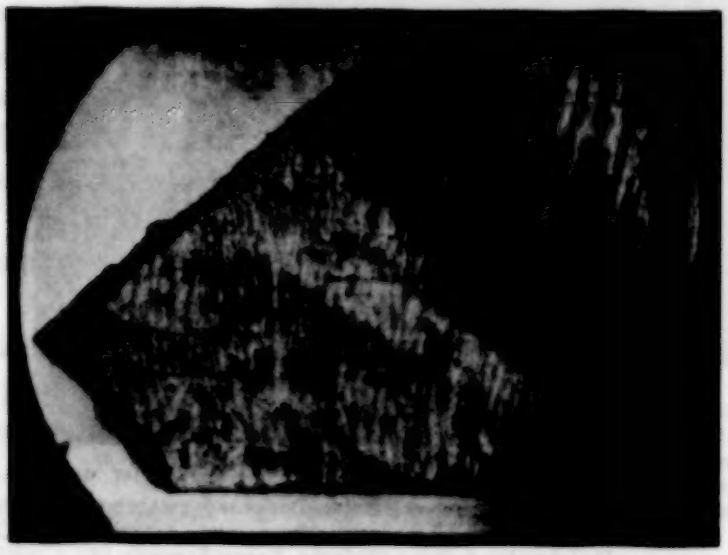


Fig. 4. Translationsspuren auf der (100)-Seitenfläche eines Dodekaederstäbchens aus synthetischem Steinsalz bei 400° C und 805 g/mm². Links angespaltene Würfelebenen. Die feinen Spuren der Oktaedergleitung sind bereits (vgl. Fig. 3) schräggestellt und verzerrt durch die „sekundäre" Dodekaedergleitung, die an den breiten schrägen Streifen erkennbar ist (20fache Vergrößerung).

treten von Spuren auf beiden angeschliffenen Oktaederflächen ist daraufhin als zweischarige Oktaedergleitung nach den zur Zugrichtung gleichberech-

tigten beiden Oktaedersystemen aufzufassen, was auch aus entsprechenden gekreuzten Spuren auf den (110)-Seitenflächen der Stäbchen zu entnehmen ist. Anzeichen für das Auftreten abwechselnder Gleitung längs der beiden zur Zugrichtung symmetrisch gelegenen Gleitrichtungen eines der beiden Oktaedergleitsysteme sind nicht beobachtet worden. Die von Tammann und Salge als Gleitrichtung angegebene Oktaeder„höhe" ist unvereinbar mit der Tatsache, daß auf den (110)-Seitenflächen *stets* Translationsstreifung auftritt (Fig. 2).

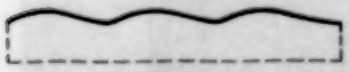


Fig. 5. Schematisches Profil einer „sekundären" Dodekaedergleitung auf einer (100)-Seitenfläche eines Dodekaederstäbchens. Je cm treten bis zu 8 bis 10 Streifen auf.

Besonderheiten der Dodekaederstäbchen. Die bisher für Dodekaederstäbchen [$\varphi_{(100)} = 45^0$] berichteten Eigenschaften treten bei geringen und mittleren Verformungen auf. Für die letzteren ist besonders kennzeichnend, daß die Translationsspuren auf den (100)-Seitenflächen der Stäbchen von der theoretisch geforderten Senkrechtstellung zu den Stäbchenkanten [$\omega_{(100)} = 90^0$] immer mehr abweichen (Fig. 3), was auf Grund der *sichtbaren* Translationsvorgänge *nicht* verstanden werden kann. — Bei weiterer Verformungssteigerung erscheinen neue, auffallend grob gestufte

Fig. 6. (100)-Seitenfläche eines stark verformten Dodekaederstäbchens bei 350° C. Teils ungestörte, teils verzerrte feine Oktaederstreifung und zweischarige „sekundäre" Dodekaedergleitung (20fache Vergrößerung).

Translationsspuren (Fig. 4), für die $\omega_{(100)} \sim 45^0$ ist, wodurch die Vermutung einer *„sekundären" Rhombendodekaedergleitung* nahegelegt ist. Wie aus der letzten Spalte der Tabelle 1 hervorgeht, ist der an stark verformten Stäbchen auf den (110)-Seitenflächen gemessene Winkel zwischen Zug- und Spurrichtung kleiner als der für Dodekaederebenen berechnete,

so daß hier ähnliche Abweichungen wie bei der vorangegangenen Oktaedergleitung vorliegen. Mit der Voraussetzung, daß die Gleitrichtung auch für diese „sekundäre" Dodekaedergleitung die Würfelflächendiagonale ist, sind die Beobachtungsergebnisse ohne weiteres vereinbar. Aus dem Profil der „sekundären" Dodekaeder-Translationsstreifung auf den (100)-Seitenflächen (Fig. 5) ist zu entnehmen, daß hier im Gegensatz zu den primären Gleitungen ein Verformungs„groß"vorgang vorliegt, an dem eine Betätigung einzelner Gleit„ebenen" nicht mehr gesondert erkennbar ist. Daß eine bestimmte, noch ungeklärte Wechselbeziehung zwischen „primärer" Oktaeder- und „sekundärer" Dodekaedergleitung besteht, ist aus dem Verlauf der Oktaedertranslationsspuren in Fig. 6 zu sehen, die überdies ein Beispiel für doppelscharige „sekundäre" Dodekaedergleitung ist. Es sieht so aus, als würden verschiedene makroskopische Kristallteile wesentlich verschiedenen Verformungsvorgängen unterliegen.

Fig. 7. (100)-Seitenfläche des vereinzelten Dodekaederstäbchens mit anfänglicher Dodekaedergleitung bei 400° C und 522 g/mm². Die unter 45° verlaufenden geradlinigen Spuren entsprechen der zweischarigen Dodekaedergleitung, die senkrechten gewellten der Oktaedergleitung (50fache Vergrößerung).

Die Sichtbarkeit der *„primären" Oktaederspuren* beginnt für 400° C bei 250 g/mm², jene der *„sekundären" Dodekaederspuren*, bestimmt aus der zugehörigen Spannungsdoppelbrechung, bei 594 ± 26 g/mm². Unter etwa 40 untersuchten Dodekaederstäbchen verhielt sich *eines* vollkommen andersartig. Bei 250 g/mm² trat eine *primäre Dodekaedergleitung* ein, zu der bei 522 g/mm² eine *Oktaedergleitung hinzukam*. Die Dodekaederspuren sind hier für die Temperatur von 400° C auffallend geradlinig, wogegen die „Oktaeder"spuren die auch an Stäbchen mit „primärer" Oktaedergleitung stets beobachtete Wellung zeigen (Fig. 7).

§ 3. Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene.

Auch die Untersuchung der in einer Dodekaederebene gelegenen Zugrichtungen wurde bei 400° C ausgeführt. Die Versuchsstäbchen wurden aus gesägten Dodekaederplatten mit verschiedenen Winkeln $\varphi_{(110)}$ zwischen

Fig. 8. Oktaederspuren auf einer zu (110) senkrechten Seitenfläche eines Stäbchens mit $\varphi_{(110)} = 30^0$ bei 400° C und 389 g/mm² (20fache Vergrößerung).

Würfelkante und Zugrichtung hergestellt, so daß an ihnen ein Paar von (110)-Seitenflächen und ein dazu senkrechtes Flächenpaar vorhanden waren. Die Winkel $\omega_{(110)}$ und $\omega_{\perp(110)}$, die die Translationsspuren auf diesen Seitenflächen mit der Zugrichtung einschließen, sind für die 14 untersuchten Zugrichtungen in Tabelle 2 mitgeteilt.

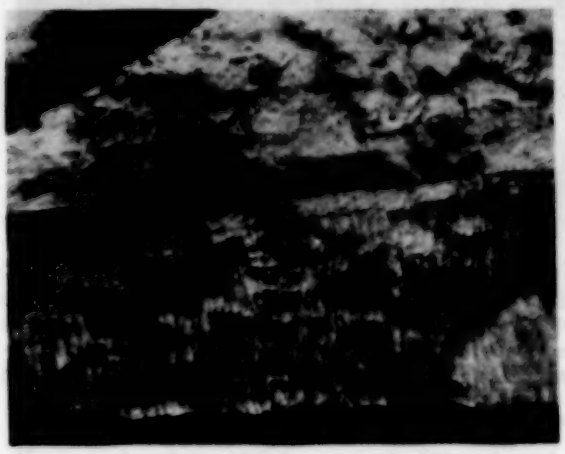


Fig. 9. Zu (110) senkrechte Seitenfläche eines Stäbchens mit $\varphi_{(110)} = 35^0$ bei 400° C und 605 g/mm² (20fache Vergrößerung). Dieser Kristall zeigt merkwürdigerweise in verschiedenen Teilen verschiedene Verformungsmechanismen: obere Hälfte Oktaedergleitung, untere Hälfte Würfelgleitung. Die Gleitrichtung der geradlinigen Oktaederspuren fällt nahezu in die Bildebene, jene der gewellten Würfelspuren in die dazu senkrechte Stäbchenseitenfläche.

Die hier geprüften Würfelstäbchen ($\varphi_{(110)} = 0$) sind von vier Dodekaederseitenflächen begrenzt, deren Translationsstreifung die bekannte, hier einscharig gefundene *Dodekaedertranslation* gut bestätigen. Dies gilt bis $\varphi_{(110)} = 20^0$, wobei die einzige, bei $\omega_{\perp(110)} = 65{,}8^0 \pm 7{,}0^0$ (!) vorliegende Nicht-

übereinstimmung mit den berechneten Werten mit dem hier gleichzeitig auftretenden zweiten Dodekaedergleitsystem zusammenhängen mag.

Ebenso eindeutig ist bei $\varphi_{(110)} = 30$ und 35^0 *Oktaedergleitung* vorhanden, die auf den zu (110) senkrechten Begrenzungsebenen durch besonders regelmäßige Spuren ausgezeichnet ist (Fig. 8). Aus der bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit gefundenen allgemeinen Regel, *daß Translationsspuren desto geradliniger erhalten werden, je kleiner der Winkel der betreffenden Begrenzungsebene mit der Gleitrichtung ist*, folgt, daß die Gleitrichtung dieser Oktaedergleitung mit den zu (110) senkrechten Begrenzungsebenen nahe zusammenfallen muß, was für die im vorigen Paragraphen bestimmte *Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung der Oktaedertranslation* tatsächlich sehr nahe zutrifft.

Bei $\varphi_{(110)} = 35^0$ tritt *neben* der Oktaedergleitung, wie Fig. 9 zeigt, eine neue Gleitebenenart auf, die nach Ausweis der drei nächsten Stäbchenorientierungen eindeutig als *Würfelflächentranslation* festzustellen war. Die Gleitrichtung der Würfeltranslation ergab sich aus dem Fehlen von Translationsspuren auf den (110)-Seitenflächen bei $\varphi_{(110)} = 35$ bis 50^0 wiederum gleich der *Würfelflächendiagonale*. An „Oktaederstäbchen" ($\varphi_{(110)} = 54{,}8^0$) treten zu dem *einen* Würfelgleitsystem dieser Stäbchen die beiden übrigen gleichberechtigt hinzu, worauf im Falle dreischariger Würfelgleitung auf den (110)-Seitenflächen tatsächlich nur die beiden Streifen-

Tabelle 2. Richtungsabhängigkeit der Translationsspuren von Steinsalzkristallen bei 400° C für Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene.

$\varphi_{(110)}$ . . .		0^0	10^0	20^0	30^0	35^0	40^0	50^0	$54{,}8^0$	65^0	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0
$\omega_{(110)}$	gef.	$55{,}3^0 \pm 0{,}8_6^0$	$64{,}2^0 \pm 2{,}3_6^0$	$73{,}0^0 \pm 3{,}6^0$	$59{,}3^0 \pm 1{,}0^0$	55^0	Parallel zu den Kanten der Würfelspaltebenen			$48{,}5^0 \pm 2{,}1^0$	$53{,}8^0 \pm 3{,}3^0$	$52{,}7^0 \pm 3{,}6^0$	$48{,}9^0 \pm 1{,}8^0$	$52{,}5^0 \pm 1{,}8^0$	$58{,}1^0 \pm 1{,}7^0$	$56{,}1^0 \pm 1{,}1_6^0$
	ber.	$54{,}8^0$	$64{,}8^0$	$74{,}8^0$	60^0	55^0				$60{,}2^0$	$55{,}2^0$	$50{,}2^0$	$44{,}8^0$	$49{,}8^0$	$59{,}8^0$	$54{,}8^0$
$\omega_{\perp(110)}$	gef.	$55{,}3^0 \pm 0{,}9^0$	$55{,}7^0 \pm 3{,}0^0$	$65{,}8^0 \pm 7{,}0^0$	$31{,}8^0 \pm 1{,}2^0$	$29{,}9^0 \pm 1{,}2_6^0$	—			$55{,}0^0 \pm 2{,}8^0$	$54{,}2^0 \pm 2{,}7^0$	$51{,}9^0 \pm 2{,}2^0$	$71{,}4^0 \pm 3{,}4^0$ $\sim 90^0, \sim 110^0$	$73{,}3^0 \pm 3{,}0^0$ $\sim 90^0, \sim 110^0$		IV
	ber.	$54{,}8^0$	$57{,}4^0$	$59{,}0^0$	$31{,}6^0$	$30{,}1^0$	$90^0 - 90^0$			$56{,}4^0$	$54{,}9^0$	$51{,}0^0$	90^0	90^0		90^0
Gleitebenen		(110)			(111)		(100)			(110)			(111)			

systeme der neu hinzugekommenen Würfelgleitsysteme gefunden werden. Bei $\varphi_{(110)} = 65^0$ sind nur mehr diese beiden Gleitsysteme vorhanden, *zugleich* tritt wieder eine neue Gleitebenenart auf.

Aus den folgenden beiden Stäbchenorientierungen entnimmt man, daß hier, wiederum nur einscharig beobachtete, *Dodekaedergleitung* vorhanden ist. Die auffällige Nichtübereinstimmung von $\omega_{(110)}$ mit dem berechneten Wert für $\varphi_{(110)} = 65^0$ muß wohl mit dem gleichzeitigen Auftreten der Würfelgleitung zusammenhängen. Die Gleitrichtung läßt sich aus den

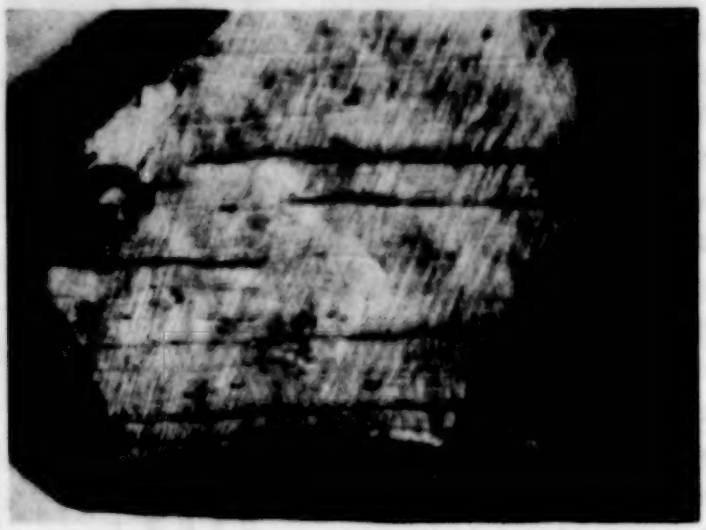


Fig. 10. Oktaederspuren auf der zu (110) senkrechten Seitenfläche eines Stäbchens mit $\varphi_{(110)} = 80^0$ aus synthetischem Steinsalz bei 400° C und 597 g/mm² (20fache Vergrößerung). Der theoretische Spurenverlauf parallel zur senkrechten Bildkante ist nur in kleinen Gebieten festzustellen. Andeutungen für „sekundäre" Dodekaedertranslation.

vorliegenden Beobachtungen nicht erschließen, doch besteht für die dafür wiederum anzunehmende Würfelflächendiagonale kein Widerspruch.

Für Dodekaederstäbchen ($\varphi_{(110)} = 90^0$) ist nach § 2 bereits *Oktaedergleitung mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung* nachgewiesen. Der naheliegende Versuch, die für die beiden Nachbarorientierungen ($\varphi_{(110)} = 85$ und 80^0) erhaltenen Translationsspuren auf Oktaedergleitung zurückzuführen, gibt indes in den meisten Fällen nur für $\varphi_{(110)} = 85^0$ und nur auf den (110)-Seitenflächen Übereinstimmung mit den berechneten Spurwinkeln — wobei für $\varphi_{(110)} = 85^0$ zwei verschiedene einscharige Gleitsysteme beobachtet sind, die der zweischarigen Oktaedergleitung der Dodekaederstäbchen entsprechen sollten. Die Auffassung, daß die beobachteten Spuren trotz der bedeutenden Nichtübereinstimmung auf den zu (110) senkrechten Seitenflächen wenigstens ursprünglich mit Oktaeder-

gleitung zu verknüpfen sind, wird durch den bereits hervorgehobenen Umstand nahegelegt, daß ähnliche Abweichungen für stärkere Verformungen auch auf den entsprechenden Seitenflächen der Dodekaederstäbchen gefunden sind. Ferner zeigt sich, daß einzelne Gebiete der normal zu (110) stehenden Seitenflächen auch senkrecht zur Zugrichtung verlaufende Spuren aufweisen (Fig. 10). Es ist möglich, daß die abweichenden Spuren durch gegenseitige Beeinflussung der Oktaedergleitung und einer nicht sichtbaren vorangehenden Dodekaedergleitung (§ 4) zustandekommen.

„Sekundäre" Gleitungen. Wie bereits vorhin für die Dodekaederstäbchen angegeben (§ 2), tritt bei hohen Verformungsgraden eine „sekundäre" Dodekaedergleitung auf. Ähnliche Beobachtungen grober Sekundärgleitungen wurden bei $\varphi_{(110)} = 80$ und $54{,}8^0$ gemacht. Bei den „Oktaederstäbchen" ($\varphi_{(110)} = 54{,}8^0$) betrugen die Spurwinkel dieser Sekundärgleitung $\omega_{(110)} = 70{,}9^0 \pm 2{,}7^0$ und $\omega_{\perp(110)} = 56{,}6^0 \pm 1{,}9^0$ (Fig. 11), was auch hier auf Dodekaederebenen führt (berechnet 70,5 bzw. 58,5°). Tatsächlich konnte die entsprechende Spannungsdoppelbrechung beobachtet und zur Bestimmung einer „Streckgrenze" von 228 ± 27 g/mm² bei 500° C benutzt werden. Bemerkenswert ist, daß die Würfelflächendiagonale *dieser* Dodekaederebenen senkrecht zur Zugrichtung steht, so daß sie hier *nicht* als Gleitrichtung anzunehmen ist. Welche Gleitrichtung wirksam wird, kann aus den Beobachtungen nicht geschlossen werden. Das Profil dieser „sekundären" Dodekaedergleitung zeigt Fig. 12.

Fig. 11. (110)-Seitenfläche eines Oktaederstäbchens bei 400° C (12,5fache Vergrößerung). Rechts angespaltene Würfelebenen. Feine gewellte Oktaederspuren, grobe, schräg verlaufende Dodekaederspuren.

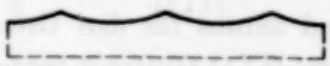


Fig. 12. Schematisches Profil der „sekundären" Dodekaedergleitung auf den Seitenflächen eines Oktaederstäbchens bei 400° C.

§ 4. Richtungs- und Temperaturabhängigkeit der Streckgrenzen.

Die in den vorigen Abschnitten erhaltenen Winkelbereiche bzw. gemeinsamen Grenzrichtungen der Translationsmechanismen bei 400° C sind in Tabelle 3 den entsprechenden Ergebnissen für Zimmertemperatur gegenüber-

gestellt. Die für die letztere erhaltenen Bestätigungen des Schubspannungsgesetzes [§ 1][1]) legen es nahe, eine ähnliche Überprüfung auch für 400° C anzustellen. Da die Bestimmung von Streckgrenzen durch Dehnungsmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beabsichtigt war, wurden als „Streckgrenzen" jene Spannungen bestimmt, bei denen die ersten in *durchfallendem* Lichte mikroskopisch *sichtbaren* Translationsstreifen auftraten. Hierzu wurden die Stäbchen von einer möglichst hoch gelegenen Verformungsspannung, bei der noch keine Translationsstreifung zu sehen war, in Stufen von 20 bis 30 g/mm² weiterbelastet und jedesmal von neuem mikroskopisch geprüft[2]).

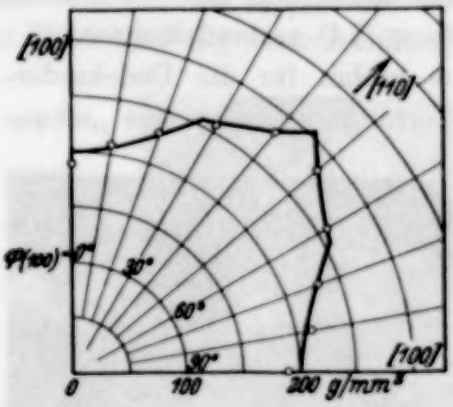


Fig. 13. Bestätigung des Schubspannungsgesetzes für den Beginn der Translationsstreifung von Steinsalzstäbchen verschiedener Zugrichtungen aus einer Würfelebene bei 400° C.

A. Zugrichtungen aus einer Würfelebene. Die für Zugrichtungen aus einer Würfelebene (§ 2) erhaltenen Streckgrenzen sind in Tabelle 4 mitgeteilt, ebenso die daraus für Dodekaedergleitung und Oktaedergleitung mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung aus dem Schubspannungsgesetz berechneten Grenzschubspannungen. In Anbetracht des Versuchsverfahrens ist die Übereinstimmung mit dem Schubspannungsgesetz und den beobachteten Translationssystemen (§ 2; Tabelle 3) befriedigend (Fig. 13); es ergeben sich nämlich für diese Systeme als Grenzschubspannungen

$$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,1\,0)} = 100\,\text{g/mm}^2 \quad \text{für} \quad 0^0 \leqq \varphi_{(1\,0\,0)} \leqq 27^0\,25'$$

$$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,1\,1)} = 124\,\text{g/mm}^2 \quad \text{für} \quad 27^0\,25' \leqq \varphi_{(1\,0\,0)} \leqq 45^0,$$

und daraus für den Grenzwinkel, bei dem der Übergang von der (110)- zur (111)-Gleitung unter Beibehaltung der Gleitrichtung stattfindet,

---

[1]) W. Schütze, a. a. O.; S. Dommerich, a. a. O. — Das mögliche Auftreten von Oktaedergleitung zwischen $\varphi_{(1\,1\,0)} = 65$ und 70° in Zimmertemperatur (S. Dommerich, a. a. O., daselbst komplementäre Winkelzählung) ist in Tabelle 3 unberücksichtigt geblieben. Die Gegenüberstellung mit den hier gefundenen Winkelbereichen der verschiedenen Translationsmechanismen spricht *nicht* dafür, daß Oktaedergleitung in Zimmertemperatur wirklich vorkommt. — [2]) Für die zugehörigen Schubspannungen ergeben sich daraus Unsicherheiten von etwa ± 5 bis ± 15 g/mm².

$\varphi_{(100)} = 27^0\,25'$. Nach S. Dommerich ist für Zimmertemperatur und synthetisches Kristallmaterial

$$\mathfrak{S}^{20^0\,C}_{(110)} = 76\ g/mm^2.$$

Da mit steigender Temperatur jedenfalls eine Abnahme vergleichbarer Grenzschubspannungen zu erwarten ist, bedeutet $\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(110)} > \mathfrak{S}^{20^0\,C}_{(110)}$, daß durch die hier bestimmten Streckgrenzen bei 400^0 C jedenfalls ein weiter fortgeschrittener Verformungsgrad erfaßt wird als durch das andersartige Versuchsverfahren (Dehnungsmessungen) in Zimmertemperatur.

Tabelle 3. Gegenüberstellung der Translationsmechanismen des Steinsalzes im homogenen Zugversuch bei 400^0 C und bei Zimmertemperatur.

Zugrichtungen aus	Würfelebene			Rhombendodekaederebene					
Zugwinkel φ	45^0	27^0	0^0	30^0	35^0	65^0 (69^0)	78^0	90^0	
Gleitebenen bei 400^0 C	(111)	(110)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)		
Gleitebenen bei 20^0 C	(110)		(110)		(100)	(110)			
Zugwinkel φ	45^0		0^0		42^0	68^0		90^0	

Tabelle 4. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze S und der zugehörigen Grenzschubspannungen $\mathfrak{S}$ von natürlichen Steinsalzkristallen (Deutsches Steinsalzsyndikat) bei 400^0 C für Zugrichtungen aus einer Würfelebene.

$\varphi_{(100)}$	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	45^0
S in g/mm²	190	217	230	255	280	250 [1])
$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(110)}$ in g/mm²	95	105	101	95,5	82	62,5
$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(111)}$ in g/mm²	77,5	100	113	123	124	111
Beobachtete Gleitebenenart	(110)			(111)		

Für Dodekaederstäbchen ($\varphi_{(100)} = 45^0$) bei 400^0 C ergibt das Schubspannungsgesetz aus $\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(110)}$ eine Streckgrenze von 408 g/mm². Die für die „sekundäre" Dodekaedergleitung dieser Stäbchen (§ 2) bei 400^0 C gefundene Streckgrenze von 594 ± 26 g/mm² beweist, wie vorauszusehen, daß durch die vorangegangene „primäre" Oktaedergleitung eine erhebliche

[1]) Der Wert für die [110]-Zugrichtung wurde an einem anderen Block des vom Deutschen Steinsalzsyndikat beschafften natürlichen Kristallmaterials bestimmt und ist hier zum Vergleich aus Tabelle 5 herübergenommen.

Verfestigung der latenten Dodekaedergleitebenen bewirkt worden ist. Über den Verformungsgrad, bei dem die Dodekaedergleitung am Dodekaederstäbchen einsetzt, läßt sich zunächst nichts Genaueres aussagen. Mit der berechtigten Annahme, daß die wahre Grenzschubspannung für den Beginn der Dodekaedergleitung bei 400° C kleiner als $\mathfrak{S}^{20^0\,C}_{(1\,1\,0)}$ ist, erhält man für das Dodekaederstäbchen eine Dodekaederstreckgrenze $< 300\,g/mm^2$; es erscheint demnach sogar denkbar, daß die Dodekaedergleitung *vor* der Oktaedergleitung beginnt. Zugunsten *dieser* Reihenfolge spricht außer der alleinigen Dodekaedergleitung in Zimmertemperatur (Tabelle 3) das in § 2 erwähnte einzelne Dodekaederstäbchen, das bei 400° C und 250 g/mm² Dodekaedergleitung, und erst von 522 g/mm² an Oktaedergleitung zeigte; die entsprechenden Grenzschubspannungen sind 63 bzw. 232 g/mm². Es ist befriedigend, daß *diese* Dodekaedergrenzschubspannung kleiner ist als $\mathfrak{S}^{20^0\,C}_{(1\,1\,0)}$ und daß nunmehr die Oktaedergrenzschubspannung gegenüber $\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,1\,1)}$ eine sehr bedeutende Verfestigung zeigt.

Eine einheitliche Wiedergabe aller besprochenen Tatsachen erscheint demnach denkbar unter der Voraussetzung, daß bei 400° C *auch für* $\varphi_{(1\,0\,0)} = 27$ bis 45° *anfänglich Dodekaedergleitung* auftritt; wenn die „Verfestigung" des wirksamen Dodekaedertranslationssystems rascher ansteigt als die des in Frage kommenden, zunächst latenten Oktaedertranslationssystems, kann ein Zustand erreicht werden, in dem das Oktaedersystem wirksam wird. Damit eine nochmalige Vertauschung der beiden Gleitsysteme zustandekommt, ist erforderlich, daß die „Verfestigung" der wirksamen Oktaederebenen zunächst langsamer, dann aber wieder rascher ansteigt, als die der nun latent gewordenen Dodekaederebenen. Für die Verschiedenheit des Verfestigungsanstiegs bei dem einzelnen Dodekaederstäbchen mit *sichtbarer* anfänglicher Dodekaedergleitung gegenüber den „normalen" Dodekaederstäbchen, lassen sich mehrere mögliche Ursachen vermuten, auf die indes vor einer experimentellen Nachprüfung nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

B. Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene. Die Streckgrenzen der verschiedenen Zugrichtungen aus einer Dodekaederebene wurden für zwei verschiedene (getemperte) Steinsalzarten (Staßfurt, Steinsalzsyndikat) ermittelt und sind in Tabelle 5 angeführt. Da beide Steinsalzarten grundsätzlich das gleiche Bild ergeben, sind die nach dem Schubspannungsgesetz berechneten Grenzschubspannungen in Tabelle 6 nur für das Staßfurter Steinsalz angegeben; die den beobachteten Translationsmechanismen (§ 3, Tabelle 3) entsprechenden Daten sind durch Einrahmung hervorgehoben.

Tabelle 5. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze S von zwei natürlichen Steinsalzarten bei 400° C für Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene.

$\varphi_{(110)}$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Staßfurt, S in g/mm²	220	230	240	360	310	250	245	235	250	260
Steinsalzsyndikat . .	200	—	240	270	260	230	210	210	220	250

Tabelle 6. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze S und der zugehörigen Grenzschubspannungen $\mathfrak{S}$ von Steinsalzkristallen aus Staßfurt bei 400° C für Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene.

$\varphi_{(110)}$	Grenzschubspannungen in g/mm²					Beobachtete Gleitebenenarten
	$\mathfrak{S}^{400°\,C}_{(110)}$	$\mathfrak{S}^{400°\,C}_{(100)}$		$\mathfrak{S}^{400°\,C}_{(111)}$		
0°	110	0	0	90	90	(110)
10	109	22	39	77	96	
20	100	48,5	77	53	109	
30°	112,5	109,5	156	28	155	(111)
40°	59	121,5	152	22	118	(100)
50	15	113,5	123	53	78	
60	15	117,5	106	81	55,5	
70°	38	111,5	75,5	96,5	33	(110)
80°	57	100	43	108	15,5	(111)
90°	65	92	0	106	0	

Aus der Tabelle 6 ist zunächst zu entnehmen, daß für die Dodekaedergleitung in der Umgebung der Würfelstäbchen ($\varphi_{(110)} = 0°$), sowie für die Oktaedergleitung in der Nachbarschaft des Dodekaederstäbchens ($\varphi_{(110)} = 90°$) befriedigend konstante Schubspannungen auftreten, so daß diesbezüglich das Schubspannungsgesetz befolgt erscheint. Auch die für $\varphi_{(110)} = 30°$ beobachtete Oktaederschubspannung erfüllt dieses Gesetz in bezug auf den zwischen $\varphi_{(110)} = 20$ und 30° auftretenden Übergang von Dodekaeder- zu Oktaedergleitung, bei dem die wirksame Gleitrichtung erhalten bleibt; findet der Umschlag bei $\varphi_{(110)} = 30°$ statt, so ist das theoretische Schubspannungsverhältnis für die beiden Gleitsysteme 0,728, was für die Werte

$$\mathfrak{S}^{400°\,C}_{(110)} = 110\ \text{g/mm}^2 \quad \text{für} \quad 0° \leqq \varphi_{(110)} \leqq 30° \tag{1}$$

und

$$\mathfrak{S}^{400°\,C}_{(111)} = 151\ \text{g/mm}^2 \quad \text{für} \quad 90° \leqq \varphi_{(110)} \leqq 85° \tag{2}$$

gerade erfüllt ist. Als schwerwiegender *Widerspruch mit dem Schubspannungsgesetz* erscheint jedoch der zweite Oktaederschubspannungswert

$$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,1\,1)} = 107\,\mathrm{g/mm^2} \quad \text{für } 78^0 \leqq \varphi_{(1\,1\,0)} \leqq 90^0 \tag{3}$$

und ebenso der zweite Dodekaederschubspannungswert

$$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,1\,0)} = 38\,\mathrm{g/mm^2} \quad \text{für } 69^0 \leqq \varphi_{(1\,1\,0)} \leqq 78^0. \tag{4}$$

Für den Übergang von dieser letzteren Dodekaedergleitung zur Würfelgleitung mit einer Schubspannung

$$\mathfrak{S}^{400^0\,C}_{(1\,0\,0)} = 120\,\mathrm{g/mm^2} \quad \text{für } 35^0 \leqq \varphi_{(1\,1\,0)} \leqq 69^0, \tag{5}$$

wobei wiederum *die wirksame Gleitrichtung erhalten bleibt*, zeigt sich dagegen neuerlich eine Forderung des Schubspannungsgesetzes erfüllt: das Verhältnis von (5) zu (4) entspricht genau dem theoretischen Schubspannungsverhältnis 3,17 für einen Grenzwinkel von 69^0 *).

Worauf sind nun die Verschiedenheiten von (1) und (4), sowie (2) und (3) zurückzuführen? Es liegt auf der Hand, daß das *Schubspannungsgesetz* eine Aufklärung *nicht* ergeben kann. Wie die Darstellung der Schubspannungsverhältnisse in Fig. 14 zeigt, hat man den eben besprochenen „normalen" Übergängen bei etwa 30 und 69^0, die beiden „anormalen" Wechsel des Translationsmechanismus bei 35 und 78^0 gegenüberzustellen. Im Gegensatz zu den „normalen" sind die „anormalen" Übergänge durch einen *Wechsel der wirksamen Gleitrichtung* gekennzeichnet. Mit dem Wechsel der Gleitrichtung ändern sich naturgemäß auch die Bedingungen für die Wahrnehmbarkeit der Translationsspuren, durch deren erstes Auftreten die Streckgrenzen bestimmt wurden. Zur Kennzeichnung des frühzeitiger sichtbaren Translationssystems benutzen wir die neuerdings gefundene Translationsbedingung, wonach jenes Gleitsystem bevorzugt erscheint, für das die größte längs der Gleitrichtung *im* Kristallstäbchen gemessene Strecke den *kleinsten* Wert besitzt[1]). Es ergibt sich, daß dies für $\varphi_{(1\,1\,0)} = 35^0$ bei der *Würfel*translation zutrifft, für $\varphi_{(1\,1\,0)} \sim 78^0$ bei der *Dodekaeder*gleitung. Fig. 14 zeigt in der Tat, daß diesen beiden Gleitsystemen bedeutend kleinere Streckgrenzen zukommen als den benachbarten Translationssystemen, so daß die Richtungsabhängigkeit der in dieser Arbeit ermittelten Streckgrenzen hier endliche Sprünge aufzuweisen scheint. Falls die tatsächlichen Übergänge stetig sind, könnten die hier beobachteten Abweichungen der Translationsspuren von der kristallographischen Erwartung (Tabelle 2) damit zusammenhängen.

*) Der in Tabelle 2 angegebene Grenzwinkel von 65^0 ist an anderem Kristallmaterial erhalten worden; ebenso gab das Material vom Steinsalzsyndikat (Tabelle 5) für den Umschlag von (110)- zu (111)-Gleitung etwa 20^0 anstatt des für das Staßfurter Salz errechneten Winkels von 30^0. — [1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **93**, 166, 1934.

Bemerkenswert ist, daß die niedrige Dodekaederschubspannung (4) erwartungsgemäß kleiner gefunden wird als jene für Zimmertemperatur (38 gegenüber 76 g/mm²) und daß die in Fig. 14 erhaltene Richtungsabhängigkeit der zugehörigen Dodekaederstreckgrenzen sehr für die bereits oben erörterte Möglichkeit spricht, daß die Dodekaedergleitung am Dodekaederstäbchen *vor* der Oktaedergleitung auftritt.

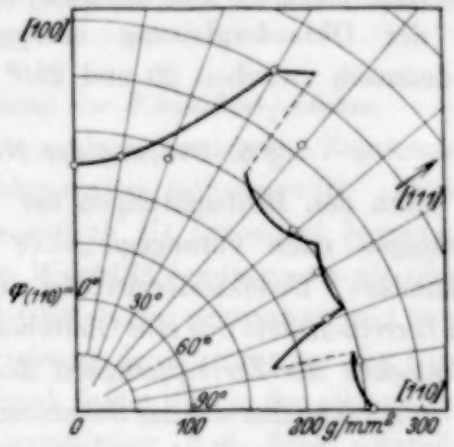


Fig. 14. Richtungsabhängigkeit des Beginns der Translationsstreifung von Steinsalzstäbchen verschiedener Zugrichtungen aus einer Rhombendodekaederebene bei 400° C. Ausgezogene Kurven berechnet nach dem Schubspannungsgesetz.

Zur vollständigen Klärung der in Tabelle 6 enthaltenen Tatsachen fehlt noch eine Begründung für die auffallende Zunahme der Würfelgrenzschubspannung mit abnehmendem Zugwinkel $\varphi_{(110)}$. Es zeigt sich, daß der Winkel zwischen den Gleitebenen und dem allein spurentragenden Seitenflächenpaar (§ 4) der Kristallstäbchen mit abnehmendem Zugwinkel zunimmt, so daß die Stufenbreite der Translationsstreifung für die Beobachtung im durchfallenden Lichte abnimmt und damit eine systematische Erschwerung für die Streckgrenzenbestimmung gegeben ist. Das gleiche trifft auch bei der Dodekaedergleitung zwischen $\varphi_{(110)} = 0$ und 30° zu, wo indes eine viel geringere Veränderung der Grenzschubspannung beobachtet ist.

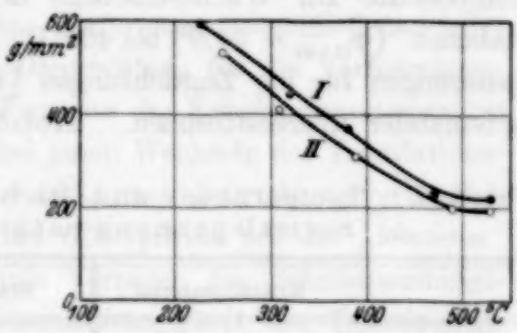


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit der Grenzspannungen für den Beginn sichtbarer Translationsstreifung für Steinsalzstäbchen mit $\varphi_{(110)} = 30°$ (Oktaedergleitung, Kurve I) und $\varphi_{(110)} = 40°$ (Würfelgleitung, Kurve II).

C. Temperaturabhängigkeit von Streckgrenzen. Die Unterschiede der Verformungseigenschaften des Steinsalzes bei 20 und 400° C sind, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, im wesentlichen durch das Hinzutreten der Oktaedergleitung gegeben. Es war daher von Interesse festzustellen, inwieweit die Grenzwinkel zwischen der Oktaedergleitung und den benachbarten Gleitsystemen von der Temperatur abhängig sind. Hierzu wurde der „anormale" Übergang von der (111)-Gleitung zur (100)-Gleitung benutzt. Die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenzen dieser beiden

Gleitungen für $\varphi_{(110)} = 30$ bzw. 40^0 ist in Fig. 15 dargestellt. Man sieht, daß in dem der Untersuchung zugänglichen Bereich ($> 230^0$ C) *keine* Änderung der Gleitsysteme eintritt. Das Auftreten bzw. die Verbreiterung des der Oktaedergleitung entsprechenden Winkelbereichs (Tabelle 3) ist demnach zwischen 20 und 230^0 C anzunehmen.

§ 5. Prüfung des Normalspannungsgesetzes.

Nach den Beobachtungen der § 3 und 4 tritt für verschiedene Zugrichtungen nach vorangegangener Würfel- oder Oktaedergleitung eine „sekundäre" Dodekaedergleitung auf, wogegen in Zimmertemperatur bis zum Zerreißen stets nur *eine* Gleitebenenart betätigt wird. Für die *Richtungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit des Steinsalzes in Zimmertemperatur* gilt mit einiger Annäherung das *Sohnckesche Normalspannungsgesetz*[1]); auf Grund der verwickelteren Verformungsvorgänge bei 400^0 C war es denkbar, daß hier auch für die Richtungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit andere Gesetzmäßigkeiten befolgt werden[2]). Tabelle 7 enthält zunächst eine Gegenüberstellung der Zerreißfestigkeiten zweier untersuchter Kristallarten bei 20 und 400^0 C für Zug senkrecht zur Würfelebene[3]), ferner auch die Normalkomponente zur Würfelreißebene der Zerreißfestigkeit von „Oktaederstäbchen" ($\varphi_{(110)} = 54{,}8^0$) bei 400^0 C. Man sieht, daß die mittleren Normalspannungen für die Zugrichtungen [100] und [111] bei 400^0 C trefflich miteinander übereinstimmen. Trotzdem die Verformung der Oktaeder-

Tabelle 7. Temperatur- und Richtungsabhängigkeit der Zerreißnormalspannung natürlicher Steinsalzkristalle.

Kristallmaterial:	Staßfurt	Heilbronn	
Zugrichtung	[100]	[100]	[111]
Zerreißnormalspannung in g/mm²			
bei 20° C	442 ± 50	418 ± 33	—
bei 400° C	2545 ± 157	1979 ± 153	1942 ± 288

[1]) L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; A. Sella u. W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893 (dazu ferner E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342); E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929; G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932; K. H. Dommerich, a. a. O. Für KCl und KBr siehe W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 151, 1932. — [2]) Für die *Dauerzugfestigkeit* des Steinsalzes bei 550^0 C wurde kürzlich von D. Mahnke, ZS. f. Phys. **90**, 177, 1934, § 3 und Fig. 4, gezeigt, daß das Normalspannungsgesetz hier *nicht* erfüllt ist. — [3]) Vgl. auch die Angaben von W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932, Tabelle 4, über die Zerreißfestigkeiten anderer Steinsalzarten bei 400^0 C; sie sind von der gleichen Größenordnung und zeigen ebenfalls individuelle Verschiedenheiten.

stäbchen anfänglich durch Würfeltranslation erfolgt, ist die Zerreißnormalspannung die gleiche wie nach der reinen Dodekaedertranslation der Würfelstäbchen. *Das Normalspannungsgesetz ist demnach auch in* 400° C *für die Zerreißfestigkeit des Steinsalzes gut erfüllt.*

§ 6. Zusammenfassende Besprechung der Versuchsergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit sind für Steinsalz im homogenen Zugversuch zum ersten Male *drei verschiedene Gleitebenenarten* sichergestellt. Es ist hervorzuheben, daß dies gerade die theoretisch als besonders bevorzugt zu erwartenden Ebenenarten sind. Die *Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung* ist den (100)-, (110)- und (111)-Gleitebenen *gemeinsam* und es ist unverkennbar, daß dadurch *dieser Gleitrichtung der Vorrang vor den Gleitebenen* zukommt. Den deutlichsten Ausdruck findet dies in der allgemeinen Regel, *daß die Gleitebenenspuren desto geradliniger*, d. h. desto kristallographischer sind, *je kleiner der Winkel zwischen Gleitrichtung und spurentragender Kristalloberfläche.* Bei starker Verformung tritt an Stelle der Würfelflächendiagonale eine davon *abweichende Gleitrichtung* auf, wodurch beispielsweise das Vorkommen sekundärer Dodekaedergleitung auch in einem solchen Falle wie der [111]-Zugrichtung ermöglicht wird, in dem die gewöhnliche Gleitrichtung eine derartige Verformung ausschließen würde.

Die entscheidende Bedeutung der Gleit*richtung* für die Verformungsvorgänge ergibt sich ferner aus dem *Versagen des Schubspannungsgesetzes für das Auftreten sichtbarer Gleitspuren* bei jenen Wechseln des Translationsmechanismus, die mit einer *Änderung der wirksamen Gleitrichtung* verbunden sind, wobei zudem eine *Bevorzugung des Gleitsystems mit der „kürzeren" Gleitrichtung* eintritt. Das so umgrenzte Versagen des Schubspannungsgesetzes bewirkt, daß über die Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus beim wahren Plastizitätsbeginn allein aus Feststellungen an Translationsspuren keine sicheren Aussagen möglich sind.

Herrn Prof. A. Smekal möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und ihrer dauernden Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die Mitbenutzung von Leihgaben ergebenst Dank. Besonders danken wir auch hier Herrn Oberbergrat Schreiber in Staßfurt, Herrn Oberbergrat Ertel vom Deutschen Steinsalzsyndikat in Berlin und Herrn Ersten Bergrat Werner in Celle für ihre entgegenkommende Unterstützung bei der Beschaffung von Kristallmaterial.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, November 1934.

Eine neue Translationsbedingung.

Von **Adolf Smekal** in Halle (Saale).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. November 1934.)

Zusammenfassende Formulierung der bisherigen Translationsgesetzmäßigkeiten für die plastische Verformung von Einkristallen. Versuche an Steinsalz ergeben als neue Translationsbedingung die Feststellung, daß unter kristallographisch gleichwertigen oder ungleichwertigen Gleitebenenarten bezüglich der Bildung sichtbarer Translationsspuren jene Gleitebenenart bevorzugt ist, der innerhalb des Kristallvolumens die „kürzeste" wirksame Gleitrichtung zukommt.

§ 1. Bisherige Translationsgesetze.

Die plastische Verformung der Kristalle erfolgt bekanntlich durch Translation längs kristallographisch ausgezeichneter Gleitebenen nach bestimmten Gleitrichtungen. Die Anzahl der dafür sichergestellten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ist gering. Man kann sie etwa in folgender Weise zusammenfassen.

1. Die *Gleitrichtungen* entsprechen den *von gleichartigen Kristallbausteinen dichtest besetzten Richtungen des Idealgitterbaues*[1]) (Tabelle 1).

2. Die *Gleitebenen* stellen gegenüber allen benachbarten Ebenenrichtungen des Idealgitterbaues die *Ebenen relativ kleinster molekularer Trennungsenergie* dar[2]). Sie sind zumeist, jedoch nicht ausnahmslos, identisch mit den dichtest besetzten Ebenen des Kristallgitters[3]) (Tabelle 1).

3. Aus 1. und 2. ergibt sich, daß die *Hauptgleitrichtung* für die kristallographisch verschiedenen Gleitebenen eines Kristalls im allgemeinen die gleiche ist und mit der *Hauptgleitrichtung des Kristallgitters* zusammenfällt. In gitter*geometrischer* Hinsicht kommt demnach dieser Gleitrichtung der Vorrang vor den Gleitebenen zu[4]).

4. Für *makroskopische* Verformungen haben die kristallographischen Gleitrichtungen und Gleitebenen die Bedeutung *statistischer Vorzugsrichtungen*[4]), wobei die Gleitrichtungen schärfer innegehalten werden als die Gleitebenen[5]); die Gleitrichtungen sollten demnach vor den Gleitebenen auch *dynamisch* bevorzugt sein.

---

[1]) J. Stark, Jahrb. d. Rad. **12**, 292, 1915; A. Johnsen, ebenda **14**, 52, 1917; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **1**, 270, 1922. — [2]) A. Smekal, Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle (Handb. d. Physik XXIV/2, 2. Aufl., Kap. 5. Berlin 1933, Ziff. 23 A). — [3]) Beim Diamanten z. B. sind beide Aussagen ungleichwertig. — [4]) A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933, § 5. — [5]) Für Steinsalz vgl. H. Wolff, ZS. f. Phys. **93**, 147, 1934, für α-Eisen H. J. Gough, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 498, 1928, auf S. 505—506.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen Idealgitterbau, Gleitrichtungen und Gleitebenen für einige genauer bekannte Gittertypen.

Kristallsystem	Gittertypus	Dichtest besetzte Gittergerade nach (1)	Gemeinsame Gleitrichtung der beobachteten Gleitebenen	Ebenen relativ kleinster molekularer Trennungsenergie	Dichtest besetzte Gitterebenen	Beobachtete Gleitebenen
Regulär	Steinsalz	[101]	[101]	(100)	(100)	(100)
				(110)	(110)	(110)
				(111)	(111)	(111)
Regulär	Diamant	[101]	[101] (?)	(111)	(110)	(111)
				(110)	(111)	
				(100)	(100)	
Regulär	Flächenzentriert	[101]	[101]	(111)	(111)	(111)
				(100)	(100)	(100)
				(110)	(110)	(110)
Regulär	Raumzentriert	[111]	[111]	(110)	(110)	(110)
				(112)	(100) [1]	(112)
				(100) [1]	(111)	(100) [1]
Hexagonal	Dichteste Packung	[11$\bar{2}$0]	[11$\bar{2}$0]	(0001)	(0001)	(0001)
				(10$\bar{1}$0)	(11$\bar{2}$0) [2]	(10$\bar{1}$1)
				(01$\bar{1}$2)	(10$\bar{1}$0)	(11$\bar{2}$0) [2] (?)
				(10$\bar{1}$1)	(11$\bar{2}$2)	
				(11$\bar{2}$0) [2]	(10$\bar{1}$1)	

5. Für die Erzeugung jeder *bestimmten makroskopischen Abgleitung durch Betätigung einschariger Kristalltranslation* ist bei festgehaltenem zeitlichen Spannungsanstieg eine *bestimmte mittlere Größe der zur wirksamen Gleitrichtung parallelen Komponente der makroskopischen Schubspannung längs der wirksamen Gleitebenenart* erforderlich.

Die unter 5. versuchte Fassung des bekannten Schmidschen *Schubspannungsgesetzes* für die Richtungsabhängigkeit homogener Kristallverformungen vereinigt zwei zumeist getrennt behandelte Aussagen: die ursprüngliche Fassung des Schubspannungsgesetzes für die Richtungsabhängigkeit „der" Streckgrenze[3]) und die Feststellung des Bestehens richtungsunabhängiger „Verfestigungskurven"[4]). Da die Streckgrenzen keineswegs den wahren Beginn der Kristalltranslation betreffen, sondern

[1]) (100) enthält die Hauptgleitrichtung nicht und ist mit [010] als Gleitrichtung beobachtet. — [2]) Diese Ebenen kommen als Gleitebenen nur in Verbindung mit der [auch für die (0001)-Gleitung beobachteten] [10$\bar{1}$0]-Gleitrichtung in Betracht, weil die dichtest besetzte Gittergerade in ihnen nicht enthalten ist. — [3]) E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342; W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **56**, 516, 1929; **86**, 828, 1933. — [4]) E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926; Verh. II. Int. Congr. angew. Mech. Zürich 1926, S. 251.

ein fortgeschrittenes Translationsstadium, ist das Streckgrenzengesetz notwendig im Gesetz der richtungsunabhängigen „Verfestigungskurve" mitenthalten, naturgemäß unter der *Voraussetzung, daß den Streckgrenzen gleiche kristallographische Abgleitungen zukommen*; ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, was von der Art der Definition der Streckgrenzen abhängen wird, so würde das Schubspannungsgesetz in der ursprünglichen Fassung nicht zutreffen, ohne dabei in der allgemeineren Fassung 5. hinfällig werden zu müssen.

Ob das Schubspannungsgesetz für den *wahren Plastizitätsbeginn* gilt, ist ungewiß, da hierbei „durchlaufende" Gleitebenen noch *nicht* vorliegen[1]). Das mehrfach beobachtete Auftreten nach dem Schubspannungsgesetz „verbotener" Gleitungen gerade bei geringen Verformungen[2]) kann als Anzeichen dafür betrachtet werden, daß auch die ersten durchlaufenden Gleitebenen die Geltung des Schubspannungsgesetzes noch nicht ausnahmslos zur Folge haben. — Wir hoffen diese Frage in absehbarer Zeit einer experimentellen Klärung zuführen zu können.

§ 2. Die neue Translationsbedingung.

Die Aufstellung einer weiteren Translationsgesetzmäßigkeit[3]) gründet sich auf die folgenden, an Steinsalz erhaltenen Versuchsergebnisse, die das *Auftreten sichtbarer Translationsspuren* auf der Kristalloberfläche anbetreffen:

A. Abhängigkeit der Translationsstreifung von der Form des Kristallquerschnitts. Bei Zug senkrecht zur Würfelebene des Steinsalzkristalls sind *vier* Scharen von Rhombendodekaeder-Gleitebenen kristallographisch gleichberechtigt. In der Tat kann an Würfelspaltstäbchen von annähernd quadratischer Querschnittsform „vierscharige" Dodekaedergleitung beobachtbar sein. Werden jedoch rechteckige Querschnitte gewählt, so erscheint die Translationsstreifung fast immer nur mehr auf dem breiteren Seitenflächenpaar der Würfelspaltstäbchen, die dazugehörige Spannungsdoppelbrechung daher bei Durchsicht parallel zu diesem Flächenpaar, wenn das Kristallmaterial parallel zur Zugrichtung gleichmäßig gewachsen war[4]).

---

[1]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932, § 3. — [2]) Beobachtungen an Metallkristallen: H. J. Gough, D. Hanson u. S. J. Wright, Trans. Roy. Soc. London (A) **226**, 1, 1926, auf S. 11 und 21; Journ. Inst. Met. **36**, 173, 1927, auf S. 180 und 184; R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927. — — [3]) Zuerst erwähnt in meinem Vortrage auf der Int. Conf. on Physics, London 1934, sowie in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrage von E. Schmid. — [4]) D. Mahnke, ZS. f. Phys. **90**, 177, 1934, auf S. 178 und Anm. 1 daselbst.

Anstatt der kristallographisch zulässigen vierscharigen Gleitung tritt somit überaus bevorzugt nur „zweischarige" Dodekaedergleitung auf, wobei die zugelassenen Gleitebenen von den nicht mehr zugelassenen allein dadurch unterschieden sind, daß die parallel zu Würfelflächendiagonalen verlaufenden Gleitrichtungen auf den ersteren Gleitebenen kürzere Strecken darstellen als auf den letzteren (Fig. 1). Wir haben somit eine *Bevorzugung der Gleitebenen mit den „kürzeren" Gleitrichtungen*. Da kaum jemals anzunehmen ist, daß die Justierung der Zugrichtung *exakt* senkrecht zur Würfelebene gelingt, sollten nach dem Schubspannungsgesetz bald die einen, bald die anderen Gleitebenenscharen bevorzugt sein, was indes nicht beobachtet

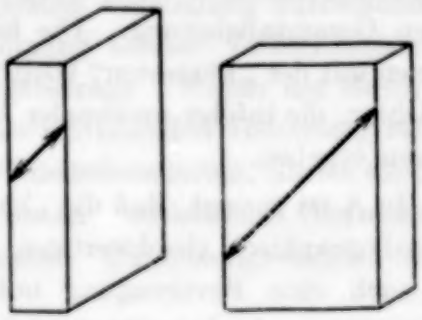


Fig. 1. Abhängigkeit der „Länge" der [101]-Gleitrichtung der Rhombendodekaedergleitung des Steinsalzes von der Form des Kristallquerschnittes.

ist. Es scheint demnach die Auszeichnung der Gleitebenen mit der „kürzeren" Gleitrichtung den Geltungsbereich des Schubspannungsgesetzes einschränken zu können — soweit sichtbare Translationsstreifung bzw. doppelbrechende Gleitschichten zur Beurteilung herangezogen werden.

B. Verhalten der Translationsstreifung bei gleichzeitigem Wechsel von Gleitebenenart und wirksamer Gleitrichtung. Je nach der kristallographischen Orientierung der Zugrichtung zeigt Steinsalz im homogenen Zugversuch in erhöhter Temperatur Translation nach Würfel-, Rhombendodekaeder- oder Oktaederebenen, wobei in allen Fällen die Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung wirkt[1]). Untersucht man die Richtungsabhängigkeit jener Spannung, bei der die ersten sichtbaren Translationsstreifen auftreten, so scheint sie überall dort dem Schubspannungsgesetz zu folgen, wo die gleiche Gleitebenenart betätigt wird und wo bei Wechsel der Gleitebenenart die wirksame Gleitrichtung erhalten bleibt. Ändert sich aber zugleich mit der Gleitebenenart auch die wirksame Gleitrichtung, dann wird das Schubspannungsgesetz *nicht* befolgt; *die ersten sichtbaren Gleitspuren treten für die Gleitebenenart mit der „kürzeren" wirksamen Gleitrichtung bei erheblich kleineren Spannungen auf als für die andere Gleitebenenart*[1]).

[1]) H. Wolff, ZS. f. Phys. **93**, 147, 1934.

Es ist denkbar, daß diese Feststellungen mit der obigen Fassung 5. des Schubspannungsgesetzes nicht in Widerspruch stehen, da der *Sichtbarkeitsbeginn der Translationsspuren* bei kristallographisch verschiedenen Gleitebenen mit verschiedener wirksamer Gleitrichtung keineswegs zu übereinstimmenden kristallographischen *Abgleitungen* gehören muß. Ist die Übereinstimmung der Abgleitungen durch Verfolgung der plastischen Dehnung gesichert, dann gehorcht Steinsalz — in Zimmertemperatur und im bewässerten Zustande — auch bei gleichzeitigem Wechsel von Gleitebenenart und wirksamer Gleitrichtung[1]) dem Schubspannungsgesetz[2]). — Jedenfalls besagt das Schubspannungsgesetz nichts Näheres über den Anteil der einzelnen Gleitebenen einer Parallelschar an der kristallographischen Gesamtabgleitung. Die hier besprochene Bevorzugung der Gleitebenen mit der „kürzesten" Gleitrichtung betrifft dagegen nur solche Gleitschichten, die infolge maximaler Abgleitungsbeträge sichtbare Translationsspuren ergeben.

In A ist gezeigt, daß die „kürzeste" Gleitrichtung eine Auswahl unter kristallographisch gleichwertigen Gleitsystemen bewirkt, in B, daß durch sie auch eine Bevorzugung unter kristallographisch verschiedenartigen Gleitsystemen herbeigeführt wird. Als neue Translationsbedingung ergibt sich demnach allgemein:

6. *Unter zwei oder mehreren, vom Schubspannungsgesetz 5. zugelassenen Gleitsystemen ist bezüglich der Bildung sichtbarer Translationsspuren durch große Einzelabgleitungen jene Gleitebenenart bevorzugt, der die „kürzeste" wirksame Gleitrichtung zukommt.*

§ 3. Zum Mechanismus der neuen Translationsbedingung.

Die Bedingung 6. spricht ebenso wie die Gesetzmäßigkeiten 1., 3. und 4. einen *Vorrang der Gleitrichtungen vor den Gleitebenen* aus. Er scheint *dynamischer* Natur zu sein und davon herzurühren, daß die Gleitrichtungen bereits betätigt werden, bevor noch durchlaufende Gleitebenen vorhanden sind.

Nach photochemischen Feststellungen gehen *die ersten dauernden Veränderungen* mechanisch beanspruchter Salzkristalle *an Kristallbaufehlern* vor sich[3]); auf Grund spannungsoptischer Wahrnehmungen führen sie

---

[1]) Z. B. für den Übergang von Rhombendodekaeder- zu Würfelgleitung bei einer in einer Rhombendodekaederebene gelegenen Zugrichtung, die mit der Würfelkante einen Winkel von 42° bildet. — [2]) S. Dommerich, ZS. f. Phys. **90**, 189, 1934. — [3]) A. Smekal, Wiener Anz. 1927, S. 22, 46; Phys. ZS. **43**, 633, 1933; ZS. f. Metallkde. **26**, 220, 1934; H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932; K. Helbig, ebenda **91**, 573, 1934; E. Poser, ebenda, S. 593.

zunächst zur Bildung „lokaler Gleitungen“[1]), die sich bei weiterer Steigerung der Beanspruchung *mit endlicher Geschwindigkeit* quer durch den Kristall zu durchlaufenden Gleitebenen ausbreiten[2]). Die ersten durchlaufenden Gleitebenen erzeugen im allgemeinen noch keine sichtbaren Translationsspuren, wohl aber werden solche „Ebenen“ bei weiterer Verformung immer wieder von neuem benutzt und dabei seitlich zu Schichten von endlicher Dicke verbreitert, wobei nach spannungsoptischen Beobachtungen auch diese Wiederbenutzung einen Vorgang *mit endlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit* darstellt[1]). Bezüglich derartiger Ausbreitungsvorgänge sind unter gleichwertigen Translationsebenen offenbar jene mit der „kürzesten“ Gleitrichtung bevorzugt, sei es bei der ersten Entstehung durchlaufender Gleitebenen, sei es bei der Weiterbenutzung solcher Verformungszonen bis zum Auftreten sichtbarer Abgleitungsbeträge. Wegen der durch die ersten durchlaufenden Gleitebenen bereits eintretenden Hemmung für die Betätigung anderer, sie durchkreuzender Gleitebenenarten, dürfte die Aussonderung der Ebenen mit der „kürzesten“ wirksamen Gleitrichtung im allgemeinen schon in diesem frühesten Verformungsstadium anzunehmen sein.

Nicht allzu sehr verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten würden eine Bevorzugung der „kürzesten“ wirksamen Gleitrichtung auch im Falle *verschiedener* Gleitebenenarten zur Folge haben. Auf die möglichen Komplikationen, die sich aus den statistischen Verschiedenheiten der räumlichen Lage und Richtung des Ausbreitungsbeginns sowie der Ausbreitungsgeschwindigkeiten ergeben können, soll hier nicht näher eingegangen werden.

§ 4. Schlußbemerkungen.

Im Gegensatz zu den Gesetzmäßigkeiten 1. bis 5. ist die Bedingung 6. vorerst nur für Steinsalz festgestellt. Da die bisherigen Translationsuntersuchungen bei Metallkristallen fast ausschließlich an zylindrischen Kristallproben angestellt wurden, hatten dort noch keine günstigen Beobachtungsbedingungen dafür vorgelegen. Beim Vergleich mit Metallkristallen wird ferner besonders zu beachten sein, daß deren Untersuchungstemperaturen gegenüber jenen von Salzkristallen im allgemeinen als sehr „hoch“ zu betrachten sind, wie man etwa aus dem Einfluß verschiedener Verformungsgeschwindigkeiten auf den „Verfestigungs“anstieg in verschiedenen Temperaturgebieten schließen kann. Die angenäherte Temperaturlage

[1]) W. Schütze, a. a. O., § 3. — [2]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927.

maximaler Verfestigung im „statischen" Zugversuch ist für NaCl + 650°, dagegen für Zn etwa 0°, für Cd und Al etwa — 185° C! Die zwischen 20 und 400° C gelegenen Versuchstemperaturen der an Steinsalz gemachten Feststellungen des § 2 würden danach z. B. für Aluminiumkristalle etwa Wasserstoff- oder Heliumtemperaturen entsprechen, wo noch keinerlei Untersuchungen vorliegen. Da die Wärmebewegung alle Verschiedenheiten desto ausgleichender beeinflußt, je höher die Temperatur ist, wäre es also denkbar, daß Metallkristalle von einer Auszeichnung der „kürzesten" Gleitrichtungen in Zimmertemperatur nichts mehr erkennen lassen.

Versuche zur Feststellung des Verhaltens „kürzester" Gleitrichtungen an Metallkristallen würden jedenfalls von besonderem Interesse sein. Ob die sowohl bei Metallkristallen wie bei Salzkristallen nach stärkeren Verformungen beobachtete Bildung von Einschnürungen oder Fließkegeln mit einer Bevorzugung „kürzester" wirksamer Gleitrichtungen der Gleitebenen zusammenhängen kann, ist gleichfalls noch nicht näher untersucht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich auch hier für Förderung unserer experimentellen Arbeiten zur Kristallphysik.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, November 1934.

Einfluß der Ziehrichtung auf die Zerreißfestigkeit von gezogenem Plattenglas.

Von **Werner Mangler** in Halle (Saale).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1934.)

Es wird gezeigt, daß die mittlere „Spiegel"größe und die mittlere Zerreißfestigkeit geschliffener und polierter Stäbchen aus gezogenem Plattenglas von der Ziehrichtung des Glases abhängen.

Die *plastische Verformung des spröden Glases* kann, wie Thierbach kürzlich gezeigt hat[1]), eine merkliche Beeinflussung der beim Zerreißvorgang auftretenden „Spiegel"größen herbeiführen und auch Andeutungen für eine Veränderung der Zerreißfestigkeit geben. Im Anschluß daran war es von Interesse festzustellen, ob ähnliche Einflüsse auch durch mechanische Vorgänge bei der Herstellung des Glases bewirkt werden. Besonders einfache Bedingungen liegen diesbezüglich bei *gezogenem Plattenglas* vor, an dem Unterschiede im Zerreißversuch parallel und senkrecht zur Ziehrichtung erwartet und hier auch tatsächlich gefunden werden konnten.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. H. Jebsen-Marwedel erhielten wir ein von der „Delog" in Gelsenkirchen-Rotthausen hergestelltes Natronkalkglas, bei dem die Ziehrichtung kenntlich gemacht war. Herrn Dr. E. Berger verdanken wir daraus die Herstellung 25 mm langer, geschliffener und polierter Glasstäbchen von der Dicke des Plattenglases durch das Glaswerk Schott & Gen. in Jena, die annähernd quadratische Querschnitte zwischen 0,26 und 0,39 mm^2 (Mittelwert 0,30 mm^2) besaßen und teils parallel (*P*), teils senkrecht (*S*) zur Ziehrichtung geschnitten waren. Hervorgehoben sei, daß die in gezogenen Gläsern parallel zur Oberfläche verlaufenden Schlieren für beide Stäbchenarten übereinstimmend parallel zur Stäbchenachse liegen. Die Ausführung der Zerreißversuche erfolgte erschütterungs- und knickfrei durch stetige Belastungssteigerung wie bereits in früheren Arbeiten[2]). Um den Einfluß verschiedener Belastungsgeschwindigkeiten[3]) auch hier festzustellen, wurden Versuchsreihen mit Belastungsgeschwindigkeiten von 2,20, 0,40 und 0,066 $kg/mm^2 \cdot sec$ ($\pm$ 20%) angestellt; alle Versuche erfolgten in Zimmertemperatur.

Das Aussehen der Stäbchen ist aus Fig. 1 zu entnehmen; man sieht, daß die Kanten Beschädigungen aufweisen, daß die Oberfläche sonst aber, selbst bei 350facher Vergrößerung, ziemlich eben ist. Der Ausgangspunkt

[1]) G. Thierbach, ZS. f. Phys. **91**, 344, 1934. — [2]) K. H. H. Müller, ebenda **69**, 431, 1931; G. Apelt, ebenda **91**, 336, 1934; G. Thierbach, a. a. O.; K. Mengelkoch, erscheint in der ZS. f. Phys. — [3]) G. Apelt, a. a. O.; K. Mengelkoch, a. a. O.

der Reißflächen lag dementsprechend etwa in der Hälfte aller Versuche an einer Stäbchenkante, bei den übrigen Versuchen an einer Oberflächen-

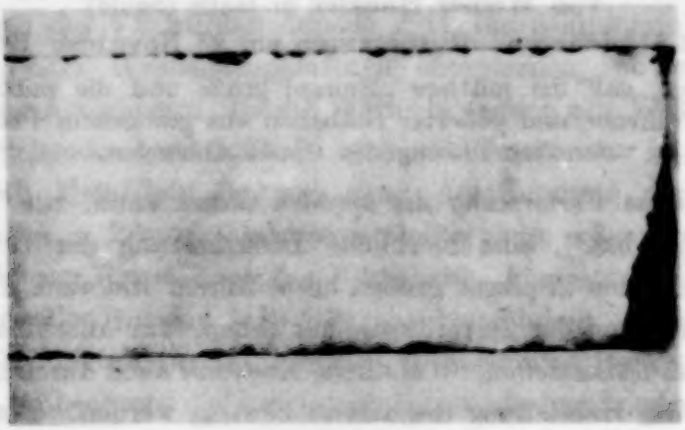


Fig. 1. Seitenansicht eines geschliffenen und polierten Glasstäbchens. Rechts eine Reißfläche, daran rechts oben der „Spiegel". (70-fache Vergrößerung).

beschädigung. Wie bei gezogenen feuerpolierten Stäben mit annähernd kreisförmigem Querschnitt[1]) besteht die Reißfläche immer aus zwei Teilen: dem stets senkrecht zur Zugrichtung (Fig. 1) verlaufenden glatten „Spiegel", der elliptisch-bogenförmig begrenzt ist, und dem hierzu im allgemeinen schwach geneigten, radial gefurchten Teil (Fig. 2). Unter 200 Versuchen traten nur einmal, und zwar bei der größten Belastungsgeschwindigkeitsstufe, an einem parallel zur Ziehrichtung des Glases geschnittenen Stäbchen zu gleicher Zeit an *zwei* (etwa 1 cm voneinander entfernten) Stellen von Oberflächeninhomogenitäten ausgehende Reißflächen auf; sie zeigten das gewöhnliche Aussehen (Fig. 2), die auftretenden Spiegel waren ungleich groß (33,0 bzw. 41,2% des Stäbchenquerschnitts).

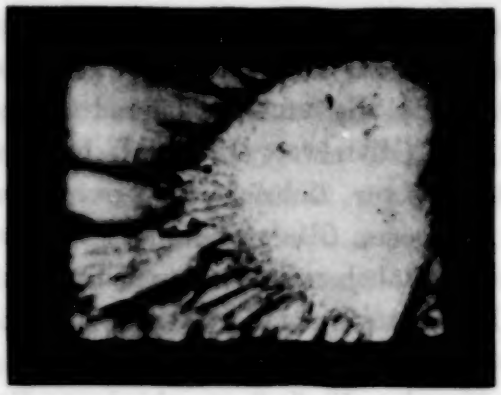


Fig. 2. Von einer Oberflächenstörung ausgehender „Spiegel" der Reißfläche von Fig. 1. (Aufgetreten an dem Stäbchen mit zwei verschiedenen Reißstellen). (80-fache Vergrößerung).

Die Größe s der auftretenden „Spiegel" schwankt zwischen 5 und 100% des Stäbchenquerschnitts q. Im Mittel erhält man für jede Stäbchen-

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 173.

sorte einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der durch die Zerreißlast L bestimmten Zerreißfestigkeit

$$Z = L/q \qquad (1)$$

und der relativen Spiegelgröße s/q. Wie bei runden feuerpolierten Stäbchen[1]) ist die Gestalt dieser „Materialkurve" *unabhängig von der im Einzelversuch benutzten Belastungsgeschwindigkeit*[2]). Die Mittelwerte der Zerreißfestigkeit für die Versuche mit relativen Spiegelgrößen von 10 zu 10% sind für die beiden Stäbchenarten in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt. *Die mittlere Materialkurve der parallel zur Ziehrichtung des Glases geschnittenen Stäbchen liegt unterhalb jener für die dazu senkrecht geschnittene Stäbchenart*, jedoch noch bei weitem innerhalb der bedeutenden mittleren Streuung der Einzelwerte.

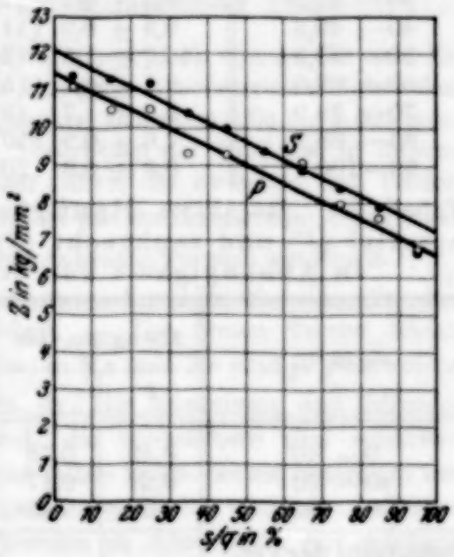


Fig. 3. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit Z von der relativen Spiegelgröße s/q. „Materialkurven" für Zugrichtung parallel (P) und senkrecht (S) zur Ziehrichtung des Plattenglases.

Die mittleren Materialkurven verlaufen praktisch geradlinig, wogegen die Materialkurven gezogener feuerpolierter Stäbchen durch *drei* deutlich unterscheidbare Abschnitte gekennzeichnet sind[3]); der mittlere dieser Abschnitte läßt sich durch eine Gerade

$$\left.\begin{aligned} Z &= Z_0 \cdot (1 - s/q) \\ (0{,}05 &\leqq s/q \leqq 0{,}40) \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

darstellen, wobei Z_0 eine Materialkonstante des Glases bedeutet[4]). Die Darstellung (2) ist auf die hier erhaltenen „Materialkurven" geschliffener Stäbchen *nicht* anwendbar, wie auch die Inkonstanz der in Tabelle 1 angegebenen Z_0-Werte zeigt.

Die Häufigkeitsverteilung der relativen Spiegelgrößen s/q in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit ist für die beiden Stäbchenarten in Tabelle 2 wiedergegeben. Hinsichtlich des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit bestätigt sich das bereits an gezogenen feuerpolierten

---

[1]) G. Apelt, a. a. O.; K. Mengelkoch, a. a. O. — [2]) Auf Grund dieser Feststellung war es möglich, zur genaueren Bestimmung der „Materialkurven" in Tabelle 1 zu den 136 auswertbaren eigenen Versuchen mit bekannter Belastungsgeschwindigkeit noch 35 von K. Drescher ausgeführte Versuche hinzuzunehmen, bei denen die Belastungsgeschwindigkeit nicht mehr ermittelt werden konnte. — [3]) K. Mengelkoch, a. a. O.; A. Smekal, Vortrag Glastechn. Tagung Berlin 1934. — [4]) K. H. H. Müller, a. a. O., § 5.

Tabelle 1. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit Z und der Größe Z_0 parallel (P) und senkrecht (S) zur Ziehrichtung des Plattenglases von der relativen Spiegelgröße s/q.
Die Anzahl der gemittelten Versuche ist in Klammern beigefügt.

s/q in %	Z in kg/mm²		Z_0 in kg/mm²	
	P	S	P	S
0— 9,9	11,2 ± 2,1 (6)	11,4 ± 2,2 (9)	11,9	12,2
10— 19,9	10,5 ± 1,1 (10)	11,3 ± 1,2 (16)	12,5	14,4
20— 29,0	10,5 ± 1,4 (7)	11,2 ± 1,5 (16)	13,9	15,0
30— 39,9	9,3 ± 0,9 (7)	10,4 ± 1,4 (9)	14,2	16,0
40— 49,9	9,3 ± 0,9 (11)	10,0 ± 1,6 (9)		
50— 59,9	(10,7 ± 1,5) (3)	9,4 ± 1,5 (6)		
60— 69,9	9,1 ± 0,7 (5)	8,9 ± 1,3 (7)		
70— 79,9	8,0 ± 1,7 (5)	8,4 (1)		
80— 89,9	7,6 ± 0,9 (10)	7,9 ± 0,4 (3)		
90—100	6,8 ± 0,8 (20)	6,7 ± 1,1 (7)		

Tabelle 2. Relative Häufigkeit verschiedener Spiegelgrößen s/q parallel (P) und senkrecht (S) zur Ziehrichtung des Plattenglases in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit.

s/q in %	2,20 kg/mm · sec		0,40 kg/mm · sec		0,066 kg/mm · sec		Gesamtzahl der Versuche	
	P	S	P	S	P	S	P	S
0— 40	0,42	0,78	0,38	0,71	0,13	0,14	22	40
40— 70	0,21	0,17	0,28	0,23	0,27	0,43	17	17
70—100	0,37	0,05	0.34	0,06	0,60	0,43	27	9
Gesamtzahl der Versuche	19	18	32	34	15	14	66	66

Stäben erhaltene Resultat[1]), *daß mit wachsender Belastungsgeschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten großer Spiegel stark abnimmt.* Senkrecht zur Ziehrichtung des Glases tritt dieser Effekt bedeutend stärker hervor als parallel zur Ziehrichtung. Vor allem aber ergibt sich, daß bei jeder Belastungsgeschwindigkeit im Zugversuch *senkrecht zur Ziehrichtung des Glases kleinere Spiegel auftreten als parallel zur Ziehrichtung.*

Da die beiden Stäbchenarten parallel und senkrecht zur Ziehrichtung des Glases durch die mechanische Bearbeitung bei ihrer Herstellung gleichartige Oberflächen erhalten hatten, müssen ihre Unterschiede hinsichtlich mittlerer Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit auf Verschiedenheiten im Glas*inneren* zurückgeführt werden. Man wird demnach zu dem Schluß geführt, *daß die Inhomogenitäten in gezogenem Plattenglas von der Ziehrichtung abhängen.*

Herrn Prof. A. Smekal danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Ratschläge während ihrer Ausführung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, November 1934.

[1]) G. Apelt, a. a. O.; K. Mengelkoch, a. a. O.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P^o_{3/2}$ und $^2P^o_{1/2}$.

Von **H. Beutler** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1934.)

Auf dem Kontinuum einer He-Entladung wird die Absorption von Ar, Kr und Xe im Gebiet 1070 bis 600 Å aufgenommen; die Edelgase durchströmen dabei den Vakuumspektrographen (2 m Lichtweg) bei Drucken von etwa 0,03 bis 0,001 mm. Die Aufnahmen zeigen, daß die wesentliche Absorption der Edelgase in diesem Gebiet zur Anregung von unscharfen Termen führt, die zwischen den beiden Grenzen $^2P^o_{3/2}$ und $^2P^o_{1/2}$ liegen. Viel schwächer ist die kontinuierliche Absorption oberhalb $^2P^o_{1/2}$, ganz gering die Absorption zu den diskreten Termen unterhalb $^2P^o_{3/2}$. Dies stimmt mit den Konstanten der Dispersionsformeln überein, die den Refraktionsverlauf im Sichtbaren wiedergeben. — Die neuen Terme bilden Rydberg-Serien mit $^2P^o_{1/2}$ als Konvergenzstelle; in Kr und Xe sind je zwei solche Serien gefunden worden. Die Analyse ergibt, daß die intensivere und diffusere dieser Serien die Linien $(p)^6\,{}^1S_0 \to (p)^5_{1/2}\,md$, die schwächere und schärfere die Linien $(p)^6\,{}^1S_0 \to (p)^5_{1/2}\,ms$ enthält. In Ar fallen beide Serien innerhalb der Linienbreite zusammen. — Einige Terme der genannten Serien waren im diskreten Spektrum unter $^2P^o_{3/2}$ bereits bekannt; sie werden in Absorption nur schwach angeregt. Die Absorptionsintensität steigt in diesen Serien auf den mehrhundertfachen Betrag dort an, wo die Grenze $^2P^o_{3/2}$ überschritten wird, wo also die energetische Möglichkeit des Zerfalls von Termen $(p)^5_{1/2}\,ml$ in ein Ion $^2P^o_{3/2}$ und ein Elektron beginnt. — In Tabellen werden die 38 neuen Linien mit Zuordnung und Konstanten für die oberen Terme aufgeführt.

Die Emissionsspektren der schweren Edelgase sind früher schon von zahlreichen Autoren[1]) und neuerdings von Humphreys und Meggers[2]) und von Rasmussen[3]) untersucht worden. Die Beobachtungen bedecken das Gebiet von den Seriengrenzen der Bogenspektren bei 900 bis 700 Å bis über 10000 Å hinaus. Für jedes Edelgas wurden daraus ungefähr 100 Terme festgelegt, die sämtlich unterhalb der „normalen" Ionisierungsgrenze $^2P^o_{3/2}$ gelegen sind.

Cuthbertson[4]) führte Messungen der Refraktion im sichtbaren Spektralgebiet aus und fand bei ihrer Auswertung, daß in der Nähe der

[1]) Literatur bis 1931 siehe R. C. Gibbs, Rev. Mod. Phys. **4**, 278, 1932. — [2]) C. J. Humphreys u. F. W. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 139, 427, 1933. — [3]) Ebbe Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932; **75**, 695, 1932. — [4]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 13, 1910.

Seriengrenze jedes Edelgases ein sehr intensives Absorptionszentrum liegen muß. Diese Beobachtungen wurden soeben durch neue Versuche von Damköhler[1]) an Ar, Kr und Xe im Gebiet 6500 bis 4500 Å bestätigt. Herzfeld und Wolff[2]) haben unter Berücksichtigung der Messungen von Quarder im Ultraviolett eine zweigliedrige Dispersionsformel für Ar aufgestellt, in der die Absorptionsstärke der Seriengrenze jene der Resonanzlinien um mehr als zwei Zehnerpotenzen übertrifft. Wolfsohn[3]) wies nach, daß diese Formeln für Ar bis zu 1800 Å herab gültig sind. Es war deshalb von Interesse, dieses starke Absorptionszentrum durch direkte Aufnahmen an der Seriengrenze zu untersuchen.

Die Struktur der Grenzen ist folgende. Bei der Ablösung eines p-Elektrons aus der äußeren $(p)^6$-Schale der schweren Edelgase bleibt der Rumpf $(p)^5$ in der Struktur $^2P^o_{3/2}$ oder in $^2P^o_{1/2}$ zurück; der Term $^2P^o_{3/2}$ bildet die untere Grenze des Bogenspektrums (bei der normalen Ionisierungsspannung), der Term $^2P^o_{1/2}$ die obere Grenze, entsprechend einem metastabil angeregten Edelgasion[4]). Von den zahlreichen Termserien $(p)^5_{1/2}\, ml$, die zur oberen Grenze konvergieren, müssen viele Terme im Bereich zwischen den beiden Seriengrenzen liegen und zwar schon von einer um so niedrigeren Quantenzahl ab, je weiter die beiden Seriengrenzen aufgespalten sind. Solche Terme sind aber in den Emissionsspektren niemals gefunden worden, und White[5]) hat daraus geschlossen, daß sie alle einem schnellen Zerfall durch Autoionisation unterliegen.

An den Molekülspektren wurde aufgefunden[6]), daß Terme, die infolge schnellen Zerfalls kaum noch durch Emissionslinien nachweisbar sind, in der Absorption sich noch gut und deutlich bemerkbar machen, ein Verhalten, das sich auch bei den diffusen Linien der I^b-Spektren zeigte. Dies ist leicht verständlich. In einer Serie von Termen betrage die Lebensdauer infolge der Ausstrahlung etwa 10^{-8} sec; beim Überschreiten eines gewissen, innerhalb der Serie gelegenen ν-Wertes komme zu dieser optischen Übergangswahrscheinlichkeit eine Zerfallswahrscheinlichkeit (als Prädissoziation oder Autoionisation) hinzu, die eine Lebensdauer von nur noch 10^{-12} sec zur Folge hat. Die Halbwertsbreite der Terme jenseits der Grenze ν wird dadurch auf den 10^4fachen Betrag erhöht. In der Absorption macht sich das in einer erheblichen Verbreiterung der Linien zu den Termen oberhalb

[1]) G. Damköhler, ZS. f. phys. Chem. (B) **27**, 130, 1934. — [2]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolff, Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XX, S. 490, 1928. — [3]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **85**, 366, 1933. — [4]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1922. Vgl. F. Hund, Linienspektren. Berlin, Jul. Springer, 1927. S. 199. — [5]) E. White, Phys. Rev. **38**, 2016, 1932. — [6]) Siehe z. B. G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 207. Berlin, Jul. Springer, 1931.

dieser Grenze bemerkbar. In der Emission tritt diese Verbreiterung auch auf, aber zusätzlich noch eine enorme Schwächung: nur noch der 10000ste Teil der im angeregten Term vorhandenen Teilchen kommt zur Emission — die Hauptmenge dagegen zerfällt strahlungslos (durch „Auger-Effekt").

Terme, die jenseits einer solchen, einen Zerfall ermöglichenden Grenze liegen, sind also am besten in Absorptionsbeobachtungen zu finden. Solche Versuche wurden an der $^2P^o_{3_2}$-Grenze von Ar, Kr und Xe angestellt, und ihr Ergebnis ist schon kurz in anderem Zusammenhang erwähnt worden[1]).

Auch Cuthbertson[2]) hat schon die Absorption von Ar, Kr und Xe in diesem Spektralgebiet aufgenommen, um die Absorptionsstellen für die (aus seinen Refraktionsbeobachtungen bei 6000 bis 3000 Å berechneten) Dispersionsformeln nachzuprüfen. Er verwendete als Lichtquelle einen Kohlebogen und beobachtete, daß dessen Linienspektrum im Gebiet über der Seriengrenze $^2P^o_{3/_2}$ des jeweils verwendeten Edelgases absorbiert wurde[3]). Auch Abbink und Dorgelo[4]) arbeiteten bei ihrer Untersuchung der Emissionsspektren von Ar, Kr und Xe bei 1200 bis 600 Å zeitweilig mit höheren Drucken dieser Gase und stellten aus dem Einsetzen der „kontinuierlichen" Absorption die Lage der Seriengrenzen fest.

Experimentelles. Die früher[5]) für die Aufnahme von Absorptionsspektren im Gebiet 1000 bis 600 Å beschriebene Apparatur wurde für diese Versuche angewendet. Als Lichtquelle diente wieder eine schwach kondensierte He-Entladung. Das dort erwähnte „Absorptionsrohr" wurde nicht benutzt, und die zu diesem gehörigen zirkulierenden Gasströme wurden außer Betrieb gestellt. Die Lichtabsorption wurde im Spektrographen selbst vorgenommen, indem das betreffende Edelgas mittels einer Kapillare an der Seite des Gitters eingeleitet wurde. Gemeinsam mit dem durch den Spalt eindringenden He wurde es dann abgepumpt. In die Leitung, welche das He von dieser Pumpe in die Entladung zurückführte, war noch ein U-Gefäß mit Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, eingefügt, um die schweren Edelgase von der Lichtquelle fernzuhalten. Der Partialdruck der schweren Edelgase im Spektrographen ist bei dieser Arbeitsweise

---

[1]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 723, 1933. — [2]) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 650, 1927. — [3]) Th. Lyman (The Spectroscopy of the extreme Ultra-Violet, 2. Aufl., S. 80; London 1928) hält diese Ergebnisse Cuthbertsons für unsicher, da die Möglichkeit für Verunreinigungen sehr groß sei. Die Ergebnisse vorliegender Arbeit bestätigen die Resultate Cuthbertsons, wenn sie auch darüber hinausgehend Einzelheiten im Absorptionsverlauf zeigen. — [4]) J. H. Abbink u. H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927; **47**, 221, 1928. — [5]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 511ff., 1933 (Fig. 2).

schwer zu bestimmen und sicher nicht überall gleich, sondern sinkt vom Gitter zum Spalt längs ihres Diffusionsweges.

Um einen Anhaltspunkt für die Stärke der Absorption zu gewinnen, wurde bei einigen Versuchen zunächst Edelgas von Drucken 1 bis $20 \cdot 10^{-3}$ mm in den Spektrographen gefüllt, dann bei abgestellter Spektrographenpumpe der Lichtweg zur Entladung geöffnet und so die Aufnahme begonnen. Während dieser diffundiert allmählich etwas schweres Edelgas durch den Spalt in die Entladungsbahn. Dadurch wird die Intensität des He-Kontinuums langsam schwächer[1]), so daß nach etwa 5 Minuten die Aufnahme unterbrochen werden muß und erst, nach dem Leerpumpen des Spektrographen, mit einer neuen Edelgasfüllung (vom gleichen Druck) wieder fortgesetzt werden kann. Für die Aufnahmezeit von 20 Minuten waren so vier Füllungen notwendig. Vermutlich ist die Abnahme der Intensität des He-Kontinuums im Spektralgebiet von 1000 bis 600 Å gleichmäßig, da ihre Ursache in der Übernahme der Stromleitung durch das schwere Edelgas liegt. Nach diesen Aufnahmen wurden die Drucke beurteilt, die in den Aufnahmen bei strömenden Edelgasen im Spektrographen herrschten. Zur Auswertung waren aber die nach der „Füllungsmethode" erhaltenen Bilder nicht geeignet: Der Druck im Vakuumspektrographen steigt schnell an, da durch den Spalt He aus der Entladungsbahn eindringt. Nach 3 Minuten beträgt er schon etwa 8 mm. Das verwendete He war aber nicht ganz rein, so daß sich bei diesen Drucken (längs des 2 m im Spektrographen betragenden Lichtweges) störende Absorptionsbanden bemerkbar machten, die im wesentlichen dem H_2 angehören. Besondere Versuche zeigten, daß diese Banden schon bei einem H_2-Gehalt des He von 0,05% stark auftreten, wenn der He-Druck im Spektrographen auf einige Millimeter ansteigt.

Als Platten wurden Hilgers Schumann-Platten verwendet, die Vermessung erfolgte im Zeiss-Komparator.

Ergebnisse. Die Aufnahmen auf dem Hintergrund des He-Kontinuums zeigen eine besondere Struktur des „Absorptionszentrums" an der Seriengrenze der Edelgase, eine viel kompliziertere, als sie an den früheren Beobachtungen auf dem Hintergrund von „Viellinien"-Lichtquellen zu erkennen war. Der Befund wird illustriert durch einen Satz Aufnahmen an Krypton[2])

[1]) Dies kann im Taschenspektroskop an dem Verschwinden der roten He_2-Banden verfolgt werden. Gleichzeitig erscheinen die Linien der schweren Edelgase. — [2]) Kr wird deshalb für die Figur gewählt, weil bei ihm die Aufspaltung der Seriengrenzen weiter ist als bei Ar und weil in dem interessierenden Gebiet nicht zahlreiche Emissionslinien auf dem He-Kontinuum erscheinen wie bei Xe, dessen Absorptionsspektrum infolge der H-Lyman-Serie unübersichtlich ist.

bei steigenden Drucken (Fig. 1) und ein Diagramm der Absorption von Xenon (Fig. 2). Die einzelnen Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Der *Verlauf der Absorption mit wachsendem Druck* ist bei Ar, Kr und Xe durchaus der gleiche und wird deshalb gemeinsam beschrieben.

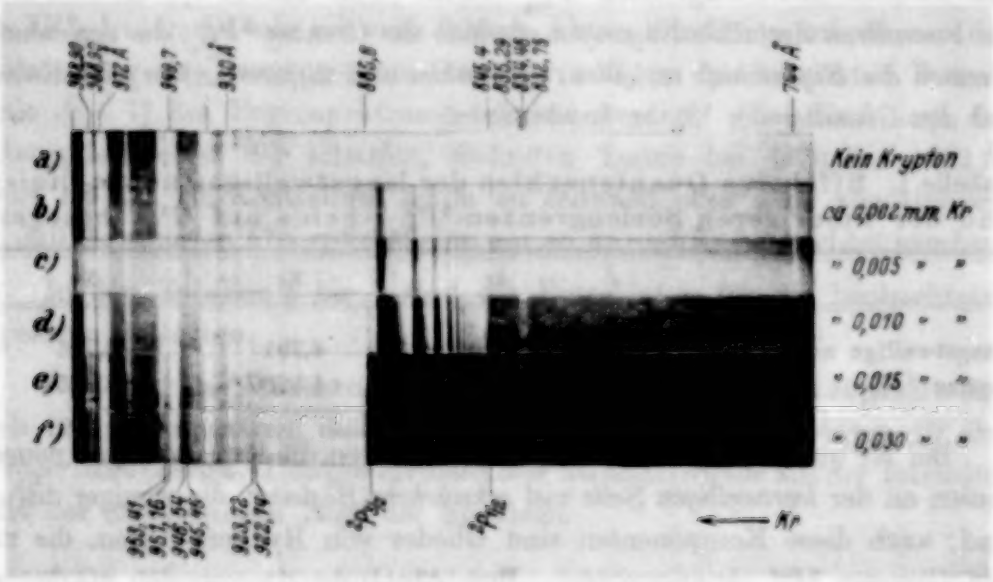


Fig. 1. Aufnahmen des Absorptionsspektrums des Kryptons auf dem Kontinuum der He-Entladung.

a) Vergleichsaufnahme ohne Kr; b) bis f) Aufnahmen bei wachsenden Kr-Drucken, deren Betrag jedesmal rechts angegeben ist. Die Genauigkeit der Druckangabe ist nur bis auf den Faktor 2 gelungen.

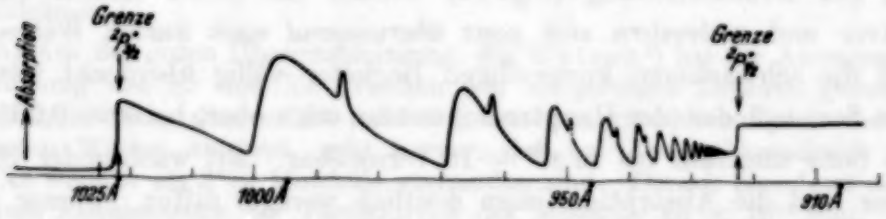


Fig. 2. Absorption des Xe im Gebiet der Seriengrenzen 1022–922 Å des Bogenspektrums. In Richtung der Ordinate steigt die Absorption an; die Wellenlängen sind an der Abszisse verzeichnet. — Die Figur wurde so gewonnen, daß Aufnahmen bei verschiedenen Xe-Drucken ausgemessen und die Breiten der Absorptionslinien auf Parallelen zur Abszisse abgetragen wurden.

a) Bei etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm Druck im Spektrographen (2 m Lichtweg) machen sich einige unscharfe Absorptionslinien bemerkbar, deren Intensität nach kurzen Wellen zu schnell abnimmt (Fig. 1b). Die Vermessung ergibt, daß diese Linien eine Rydberg-Serie bilden, deren Grenze der Term $^2P^o_{1/2}$ des betreffenden Edelgases ist. Die längstwellige dieser Absorptionslinien

liegt jedesmal noch kürzerwellig als die normale Grenze des Bogenspektrums, sie endet also oberhalb des Terms $^2P^o_{3/2}$ des Edelgasions; d. h. die Terme, zu denen die längstwelligen Absorptionslinien vom Grundterm $^1S_0$ aus führen, haben effektive Quantenzahlen n^*, die stets dicht über den n^*-Werten liegen, welche den Grenzen $^2P^o_{3/2}$ zuzuordnen sind, wenn man diese auch auf die höheren Seriengrenzen $^2P^o_{1/2}$ bezieht (siehe Tabelle 1). *Es sind also die besonderen Zerfallsbedingungen oberhalb der Grenzen $^2P^o_{3/2}$, die den neuen Termen die Eigenschaft verleihen, in starken und diffusen Absorptionslinien mit den Grundtermen $^1S_0$ zu kombinieren.*

Tabelle 1. Effektive Quantenzahlen der längstwelligen neuen Linien und der niedrigeren Seriengrenzen $^2P^o_{3/2}$, beide auf $^2P^o_{1/2}$ bezogen.

	Ar	Kr	Xe
Längstwellige neue Linie . .	8,844	4,791	3,714
Grenze $^2P^o_{3/2}$	8,7566	4,5200	3,2267

Bei Kr und besonders deutlich bei Xe zeigen die längstwelligen neuen Linien an der *kurzwelligen Seite viel schwächere Begleiter*, die weniger diffus sind; auch diese Komponenten sind Glieder von Rydberg-Serien, die zu den Grenzen $^2P^o_{1/2}$ konvergieren. Ihre Abstände $\Delta\nu$ von den stärkeren Nachbarlinien nehmen deshalb mit wachsender Gliednummer schnell ab. Bei Argon, wo die neuen Linien erst von $n^* = 8{,}83$ an auftreten, sind infolgedessen die schwächeren Komponenten nicht mehr von den Hauptlinien zu trennen.

b) Bei Druckerhöhung (Fig. 1c) werden die neuen Linien schnell intensiver und *verbreitern sich ganz überwiegend nach kurzen Wellen zu*, so daß die schwächeren kurzwelligen Begleiter völlig überdeckt werden. Höhere Serienglieder (der Hauptreihe) werden erkennbar, bei etwa 0,005 mm ist die Serie ungefähr bis zu $n^* = 10$ vermeßbar. Mit wachsender Gliednummer sind die Absorptionslinien deutlich weniger diffus. Ferner wird bei etwa 0,005 mm (Fig. 1c) eine kontinuierliche Absorption erkennbar, die an der Konvergenzstelle $^2P^o_{1/2}$ beginnt und in nahezu gleichförmiger Intensität nach kurzen Wellen zu (bis 600 Å verfolgt) verläuft.

c) Beim Druck von etwa 0,010 mm (Fig. 1d) sind die Absorptionslinien noch stärker nach kurzen Wellen zu verbreitert, so daß zwischen ihnen nur schmale (nach langen Wellen zu) abschattierte Emissionsgebiete stehen bleiben. Die Serien sind bis zu $n^* \sim 15$ vermeßbar. Das Kontinuum oberhalb von $^2P^o_{1/2}$ ist intensiver geworden, und ein neues macht sich bemerkbar: Anschließend an die niedrigere Grenze $^2P^o_{3/2}$ des Edelgasbogen-

spektrums erscheint ein schwaches Kontinuum, das nach kurzen Wellen zu steil abfällt. — Diese Erscheinungen werden mit steigendem Druck deutlicher (Fig. 1e; 0,015 mm).

d) Bei Drucken über etwa 0,03 mm (Fig. 1e) ist das Kontinuum über der niedrigeren Grenze $^2P^o_{3/2}$ so intensiv geworden, daß sämtliches kürzerwellige Licht absorbiert wird. In dem Gebiet, das längerwellig als $^2P^o_{3/2}$ ist, treten sehr schwach scharfe Absorptionslinien auf, die aus der Vermessung als Übergänge vom Grundterm $^1S_0$ zu den bekannten Termen (mit $J = 1$) des Bogenspektrums erkannt werden. (Bei Xe I liegt das Absorptionsgebiet der scharfen, diskreten Terme bei 1470 bis 1022 Å. Dort ist das He-Kontinuum schon zu schwach oder ganz abgeklungen, so daß die scharfen Absorptionslinien nur an Ar und Kr beobachtet wurden.)

In den Tabellen 2 bis 7 sind die Einzeldaten für die beobachteten Spektren enthalten.

Deutung. Das Aussehen der neuen Absorptionssysteme ist so ungewöhnlich für Atomspektren, daß man geneigt sein könnte, *Moleküle als ihre Träger anzunehmen. Dagegen sprechen aber wichtige Gründe* aus der Intensität und der energetischen Lage der Spektren.

1. Die Konzentrationen der Edelgasmoleküle sind bei den angewendeten Drucken von etwa 0,02 mm zu klein, um die Intensität der Absorption erklären zu können, wenn man nicht für diese Moleküle exorbitant hohe f-Werte annehmen will[1]). Die Konzentration der Moleküle kann abgeschätzt werden:

a) Aus der Annahme einer Dissoziationswärme von 5000 cal, die nach chemischen Analogien (Hg_2 usw.) eine hoch gesteckte, obere Grenze darstellt, ergeben sich Partialdrucke von $< 10^{-10}$ mm für Ar_2, Kr_2 und Xe_2 bei 0,02 mm Druck der Edelgase.

b) Aus der guten Übereinstimmung, die Watson[2]) bei der Atomgewichtsbestimmung von Kr und Xe zwischen den bei geringen Drucken gemessenen Kompressibilitäten dieser Gase und den aus den kritischen Daten dafür berechneten Werten aufweist, geht hervor, daß bei Atmosphärendruck in Kr und Xe weniger als $2‰$ Moleküle vorhanden sind. Daraus berechnet sich für 0,02 mm Edelgasdruck der Partialdruck der Moleküle zu $< 10^{-9}$ mm.

Der f-Wert, der den Edelgasmolekülen zuzuschreiben wäre, um bei dieser Konzentration die aufgefundene Absorptionsstärke zu erklären, würde $> 10^6$ betragen.

---

[1]) Die Apparatur erlaubte bei der gewählten Spaltbreite (0,02 mm) eine scharfe Absorptionslinie mit $f = 1$ eben zu erkennen, wenn das betreffende Gas bei einem Druck von 0,002 mm in 3 cm Schichtlänge angewendet wurde (Eichung an der Hg-Linie 1849 Å). — [2]) H. E. Watson, Journ. Chem. Soc. **97**, 833, 1910. Ich verdanke Herrn Dr. K. Wohl den Hinweis auf diese Abschätzungsmethode.

Tabelle 2. Ar I; scharfe Linien $(3p)^6\,{}^1S_0 \rightarrow (3p)^5\,ms$ und $\rightarrow (3p)^5\,md$.

	$m =$	4	5	6	7	8	9	10	
$(3p)^5_{3/2}, ms$	s_4	1066,7	879,96 (0)	—	816,45 (1)	—	801,50 *ü*	797,85 *ü*	beob.
		(1066,72)	(879,99)	(835,04)	(816,50)	(807,91)	(801,43)	(797,92)	ber.
$(3p)^5_{1/2}, ms$	s_2	1048,2	—	825,38 (2)	—	797,85 (1) *ü*	792,42 (0) *ü*	—	beob.
		(1048,28)	(869,80)	(825,38)	(807,26)	(797,78)	(792,36)	—	ber.

	$m =$		3	4	5	6	7	8	
$(3p)^5_{1/2}, md$	d_2		876,16 (2)	834,45 (2)	816,29 (0)	806,75	801,50 *ü*	797,85 *ü*	beob.
			(876,10)	(834,43)	(816,27)	(806,91)	(801,39)	(797,92)	ber.
	d_5		—	—	—	—	—	—	beob.
			(894,35)	(842,85)	(819,49)	(809,96)	(802,90)	(799,17)	ber.
$(3p)^5_{1/2}, ms$	s_1'		866,86 (2)	826,24 (2)	—	? 797,85 (1) *ü*	? 792,42 (0) *ü*	—	beob.
			(866,84)	(826,40)	(807,74)	(798,23)	—	—	ber.

Tabelle 3. Ar I; diffuse Linien: $(3p)^6\,{}^1S_0 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (3p)^5_{1/2}\,ms \\ +(3p)^5_{1/2}\,(m-2)\,d \end{array} \right.$ (nicht aufgelöst).

Grenze: $(3p)^5\,{}^2P^o_{1/2} = 128537\,\mathrm{cm}^{-1}$.

$m =$	11	12	13	14	15	16
λ	(4) 786,5[8]	(2) 784,8[6]	(1) 783,65	(0) 782,72	(0) 781,95	(00) 781,44
ν	127 133	127 411	127 608	127 760	127 885	127 970
Term . . .	1 403	1 125	928	776	651	567
n^*	8,844	9,876	10,874	11,892	12,983	13,912

Tabelle 4. Kr I; scharfe[1]) Linien $(4p)^6\,{}^1S_0 \to (4p)^5\,ms$ und $\to (4p)^5\,md$.

	m =	5	6	7	8	9	10	11	
$(4p)^5_{3/2}, ms$	s_4	—	1001,1	945,45	922,64 (2)	910,75 (0)		899,74 (00)	beob.
		(1235,85)	(1001,07)	(945,45)	(922,74)	(910,92)	(904,01)	(899,95)	ber.
$(3p)^5_{1/2}, ms$	s_2	—	953,32	? 903,10 (2)	879,42 (df)	868,60 (df)	862,36 (df)	858,17 (df)	beob.
		(1164,88)	(953,41)	—	—	—	—	—	ber.

	m =		4	5	6	7	8	9	
$(4p)^5_{3/2}, md$	d_2		1003,4	946,54	923,70 (2)	911,62 (1)	905,02 (1)		beob.
			(1003,57)	(946,54)	(923,72)	(911,68)	(904,87)	(900,06)	ber.
	d_5		—	963,42	—	—	—	900,86 (00)	beob.
			(1030,03)	(963,38)	(928,72)	(914,56)	(906,70)	(900,88)	ber.
$(4p)^5_{1/2}, md$	s'_1		951,7 ü	—	881,0 (df)	869,5 (df)	862,74 (df)	858,52 (df)	beob.
			(951,16)	(908,25)	—	—	—	—	ber.

Tabelle 5. Kr I; diffuse Linien $(4p)^6\,{}^1S_0 \to (4p)^5_{1/2}\,md$ (?). Grenze: $(4p)^5\,{}^2P^0_{1/2} = 118285\,\mathrm{cm}^{-1}$.

m =	6	7	8	9	10	11	12	13	14
λ	881,0	869,5	862,74	858,52	855,65	853,64	852,19	851,09	850,16
ν	113 500	115 010	115 910	116 480	116 870	117 145	117 345	117 497	117 625
Term . . .	4 780	3 275	2 375	1 805	1 415	1 140	940	788	660
n^*	4,791	5,789	6,797	7,79	8,806	9,811	10,804	11,801	12,895

[1]) Außerdem sind von den neuen diffusen Linien (Tabelle 5 und 6) die ersten 4 jeder Serie an die zugehörige Stelle mit (df) eingetragen.

Tabelle 6. Kr I; diffuse Linien: $(4p)^6\,{}^1S_0 \rightarrow (4p)^5_{1/2}\,ms$ („s_2“)?

Grenze: $(4p)^5\,{}^2P^0_{1/2} = 118285\ \mathrm{cm}^{-1}$.

$m =$	8	9	10	11	12
λ	879,42	868,60	862,36	858,17	855,40
ν	113 711	115 128	115 961	116 527	116 904
Term	4 574	3 157	2 324	1 758	1 381
n^*	4,898	5,896	6,872	7,901	8,914

Tabelle 7. Xe I; diffuse Linien: $(5p)^6\,{}^1S_0 \rightarrow (5p)^5_{1/2}\,md$ („s_1'“)?

Grenze: $(5p)^5\,{}^2P^0_{1/2} = 108375\ \mathrm{cm}^{-1}$.

$m =$	6	7	8	9	10	11	12
λ	995,8[4]	966,9[4]	952,1[2]	943,71	938,60	935,11	932,70
ν	100 418	103 419	105 029	105 965	106 542	106 939	107 216
Term	7 957	4 956	3 346	2 410	1 833	1 436	1 159
n^*	3,714	4,706	5,727	6,748	7,737	8,742	9 731

$m =$	13	14	15	16	17	18
λ	(930,80) $\ddot{u}$ [1])	929,52	928,48	927,62 [2])	927,04	926,46
ν	(107 434)	107 582	107 703	107 803	107 870	107 938
Term	(941)	793	672	572	505	437
n^*	10,799)	11 764	12,779	13,851	14,741	15,84

Tabelle 8. Xe I; „fast scharfe“ Linien: $(5p)^6\,{}^1S_0 \rightarrow (5p)^5_{1/2}\,ms$ („s_2“)?

Grenze: $(5p)^5\,{}^2P^0_{1/2} = 108375\ \mathrm{cm}^{-1}$.

$m =$	8	9	10	11	12
λ	985,94	961,96	?(949,52) $\ddot{u}$ [3])	942,18 [4])	?(937,58) $\ddot{u}$ [5])
ν	101 426	103 954	(105 316)	106 137	(106 658)
Term	6 949	4 421	(3 059)	2 238	(1 717)
n^*	3,974	4,982	(5,989)	7,002	(7,995)

[1]) Überlagert von der schwachen H-Atomlinie 930,76 Å und den O-Atomlinien 931,75, 930,87 und 930,24 Å. — [2]) Überlagert von den Linien: 926,24 und O: 926,91 Å. — [3]) Überlagert von den Linien: H: 949,75 Å; He: 949,36 Å (O: 950,17 und 948,73 Å). — [4]) Nicht gestört durch He 942,52 Å, die sehr schwach ist. — [5]) Überlagert von den Linien: H: 937,81 Å; He: 937,43 Å (O: 938,59 und 936,62 Å).

2. Die Spektren, die aus der Absorption von Molekülen zu erwarten sind, weichen erheblich von der Lage der aufgefundenen Serien ab. Eine Rydberg-Serie könnte — ähnlich wie in H_2 [1]), He_2 [2]) oder N_2 [3]) — entstehen und müßte zu dem betreffenden Molekülion (Ar_2^+, Kr_2^+, Xe_2^+) konvergieren. Die Konvergenzstellen der Absorptionsserien wurden aus der Vermessung bestimmt: sie waren jedesmal (innerhalb $\pm$ 10 cm^{-1}) mit der Ionisierungsspannung des betreffenden Atoms identisch.

Die Annahme, daß die Ionisierungsspannungen der Moleküle Ar_2, Kr_2 und Xe_2 gerade gleich denen der Atome sind, bedeutet aber, daß die Dissoziationsenergien der Moleküle Ar_2 (bzw. Kr_2 und Xe_2) *gleich* den Dissoziationsenergien der Molekülionen sein müssen. Diese Forderung widerspricht durchaus dem, was sonst über die Spektren der Edelgasmoleküle bekannt ist. In He_2 ist der Grundzustand instabil (nur durch schwache, van der Waalssche Kräfte gebildet), dagegen besitzt He_2^+ eine Bindungsfestigkeit von ungefähr 2,5 Volt [2]); die Differenz der Dissoziationsenergien $D_{He_2^+} - D_{He_2}$ ist hier etwa 20000 cm^{-1}. Die Deutung der neuen Serien in Ar, Kr und Xe als Molekülabsorption erlaubt aber für die entsprechenden Differenzen $D_{Ar_2^+} - D_{Ar_2}$ usw. nur $\pm$ 10 cm^{-1} — einen unmöglichen Wert. Für etwaige Absorptionssysteme aus Ar_2, Kr_2, Xe_2 ist zu erwarten, daß die Konvergenzstellen ihrer Rydberg-Serien (in Analogie zum He_2) niedriger liegen als die Ionisierungsspannungen der Atome, viel niedriger noch als die Atomgrenzen $^2P^o_{3/2}$ — während wir hier Konvergenzen erst bei $^2P^o_{1/2}$ auffinden [4]).

Außer diesen Bedenken wegen der Absorptionsstärke und der energetischen Lage ergeben sich für die Deutung als Molekülspektren noch die geringeren Schwierigkeiten, denen wir bei der Auffassung als Atomspektren begegnen werden.

Das *Bild, das für die Absorptionsserien der Edelgasatome nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten wäre*, ist etwa folgendes:

Bei der optischen Anregung der Edelgasschale $(p)^6$ können — außer den gut bekannten Serien $(p)^5_{3/2}\, ms,\ md$ — die Termserien $(p)^5_{1/2}\, ms$ und $(p)^5_{1/2}\, md$ (unter $\Delta l = \pm 1$) entstehen, deren Konvergenzstelle der metastabile Zustand $^2P^o_{1/2}$ des Edelgasions bildet. Die Termmultipletts dieser Strukturen sind nach (jj) gekoppelt; es entstehen die Einzelterme:

$$(p)^5_{1/2} + s_{1/2} \to 0{,}1; \quad (p)^5_{1/2} + d_{3/2,\,5/2} \to 1{,}2;\ 2{,}3,$$

von denen lediglich die beiden Serien mit $J = 1$ optisch mit dem Grundterm $(p)^6\,{}^1S_0$ kombinieren können. Einige Terme dieser Serien sind bekannt, und zwar fast alle, die unterhalb der Grenze $^2P^o_{3/2}$ liegen. In Absorption

---

[1]) O. W. Richardson, siehe in W. Weizel, Bandenspektren, Wien-Harms, Handb. d. Exper.-Physik I. Erg.-Bd., S. 232—251. — [2]) W. Weizel, ebenda, S. 270. — [3]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**, 789, 1930; H.-J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932. — [4]) Das Fehlen von Schwingungsstruktur in den Absorptionsspektren würde allein nicht gegen Moleküle als Träger sprechen, weil deren Grundzustand nur sehr locker gebunden sein kann; die besondere, abschattierte Struktur der „Absorptionsbanden" wäre allerdings kaum zu deuten.

müßten auch die Linien zu den höheren Termen dieser Serien bis in die Nähe ihrer Konvergenzstelle $^2P^o_{1/2}$ beobachtet werden können (vgl. oben S. 178). Da für die Terme oberhalb $^2P^o_{3/2}$ die Möglichkeit des Zerfalls durch Autoionisation besteht[1]), ist mit einer erheblichen Breite der Absorptionslinien zu rechnen.

Für die Intensität in diesen Serien ist nach Rice[2]) anzunehmen, daß die Linien zu den neuen Termen sich an den Intensitätsverlauf der Linien zu den bekannten niedrigen Termen monoton anschließen, da die Gesamtabsorption für eine verbreiterte Linie etwa die gleiche sei wie für eine scharfe Linie der Serie, die noch nicht von einem Kontinuum überlagert ist.

Die Form der Linie kann nach Rice unsymmetrisch werden, außerdem kann eine Verschiebung des Terms auftreten, wenn dieser stark verbreitert wird. Diese würde sich bei uns darin zeigen, daß die Rydberg-Serie aus den unterhalb von $^2P^o_{3/2}$ gelegenen Termen eine Unstetigkeit bei dieser Grenze aufweist.

Aus den Beobachtungen an der Dispersion ist zu erwarten, daß das Kontinuum über der Seriengrenze, d. h. über $^2P^o_{1/2}$, falls man keine besonderen Annahmen[3]) macht, sehr intensiv ist; es sollte die erste Absorption hervorrufen, die bei wachsendem Druck auf den Platten erscheint.

Vergleichen wir hiermit das Ergebnis der Aufnahmen, so stimmen einige Punkte ganz gut:

Die neuen Linien liefern Rydberg-Serien von angeregten Termen, die zu $^2P^o_{1/2}$ konvergieren und die sich an die bekannten, tiefen Terme der Serien $(p)^5_{1/2}\,ms$ und $(p)^5_{1/2}\,md$ mit $J = 1$ gut anschließen — eine Aussage, die sowohl wegen der schlechten Vermeßbarkeit der diffusen Linien als auch infolge der starken „Störungen" in den bekannten Termen[4]) (unterhalb $^2P^o_{3/2}$) nicht sehr präzise gefaßt werden kann. Die energetische Lage der neuen Terme bietet also keine Überraschungen.

Die Form der neuen Linien zeigt eine ganz *ausgesprochene Abschattierung nach kurzen Wellen zu*. Nach Rice war eine Unsymmetrie möglich, aber es war kaum zu vermuten, daß sie so stark sein würde. Ähnliche einseitige Abschattierungen wurden aber schon einige Male an Absorptionslinien gefunden, die zu dicht über einer Seriengrenze gelegenen Termen führen; es sei die Linie $(6\,s)^2\,6\,p\,^2P^o_{1/2} \rightarrow 6\,s\,(6\,p)^2\,^4P_{3/2}$ in Tl I[b] bei 2007 Å[5]) erwähnt

[1]) Vgl. E. White, l. c. — [2]) O. K. Rice, Journ. Chem. Phys. **1**, 375, 1933. — [3]) Aus den Refraktionsbeobachtungen ist nicht zu entscheiden, welche der beiden Seriengrenzen das Absorptionszentrum für die Dispersionsformel liefert, da die Grenzen benachbart sind und das Meßgebiet weit entfernt bei längeren Wellen liegt. — [4]) E. Rasmussen, l. c. — [5]) H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **91**, 202, 1934.

und die Linie $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9_{3/2}\,(6\,s)^2\,6\,p\,{}^3P^0_1$ in Hg I^b bei 833,4 Å[1]), deren oberer Term (in naher Analogie zu den neuen Edelgaslinien) dicht über $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{5/2}$ liegt. Die ganz einseitige Abschattierung scheint also bei solchen Atomlinien eine häufig vorkommende Form zu sein.

Besonders *auffällig ist die Intensität der neuen Linien*: An den Aufnahmen *b* bis *d* (Fig. 1) ist erkennbar, daß die Linien eine Absorptionsstärke aufweisen, welche jede andere in den Atomen auftretende Absorption beträchtlich übertrifft, sowohl die Intensität des Kontinuums, als auch besonders die Intensität der scharfen Kombinationslinien (Fig. 1e), deren obere Terme aus Emissionsversuchen bekannt sind. Anscheinend gehört der wesentliche Anteil des *f*-Wertes, der bisher der Seriengrenze der Edelgasspektren zugeschrieben wurde, den ersten Linien der neuen Spektren an. Das Kontinuum in Ar hat nach Herzfeld und Wolff[2]) den Wert $p = 4{,}58$, die Resonanzlinien haben $p = 0{,}025$; d. h. also: *in den Serien* $(p)^6 \rightarrow (p)^5_{1/2}\,ms$ *und* $(p)^6 \rightarrow (p)^5_{1/2}\,md$ *steigt die Übergangswahrscheinlichkeit in den Einzellinien auf den etwa* 100*fachen Wert dort an, wo die Grenze* $(p)^5\,{}^2P^o_{3/2}$ *überschritten wird.*

Über die Ursache dieses Verhaltens dürften eingehende theoretische Untersuchungen Aufschluß geben, wie sie für Helium von *Vinti*[3]), *Wheeler*[4]) und von *Körwien*[5]) zur Deutung des Überwiegens des *f*-Wertes der Seriengrenze über jenen der Resonanzlinien durchgeführt wurden. Bei den schweren Edelgasen wird die rechnerische Behandlung wegen der $(p)^6$-Schale und der doppelten Seriengrenze sehr schwierig.

Die beträchtliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit beim Passieren einer Grenze ist eine häufig auftretende Erscheinung, auf die bereits beim Hg I^b in der Serie $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp\,{}^1P^o_1$ hingewiesen[6]) wurde. Auch in Molekülspektren macht sie sich deutlich bemerkbar[7]). Ein besonders gut entwickeltes Beispiel wurde in H_2- und D_2-Wasserstoff gefunden: Die Absorptionsstärke wächst in Schwingungsserien, welche die Grenze bei 850 Å überstreichen, oberhalb dieser Grenze plötzlich auf den vielfachen Wert an[8]). Vielleicht bietet der Wasserstoff das rechnerisch einfachste Beispiel zur theoretischen Verfolgung dieser Erscheinung.

---

[1]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 710, 1933. — [2]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolff, l. c. Der Wert *p* bedeutet die Anzahl der Elektronen pro Atom in der Drudeschen Dispersionsformel. — [3]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **44**, 524, 1933. — [4]) J. A. Wheeler, ebenda **43**, 258, 1933. — [5]) H. Körwien, ZS. f. Phys. **91**, 1, 1934. — [6]) H. Beutler, ebenda **86**, 723, 1933. — [7]) G. Rathenau beobachtete am CO_2-Spektrum einen solchen Fall (ZS. f. Phys. **87**, 32, 1934). — [8]) Wird in Kürze publiziert.

Die Deutung dieser Intensitätssteigerung kann vielleicht davon ausgehen, daß die — zunächst als scharf angenommenen — Terme $(p)^5_{1/2}\,ms$ und $(p)^5_{1/2}\,md$ für $J = 1$ normale Absorptionskoeffizienten besitzen und daß außerdem das ungestörte Kontinuum stark absorbiert. Durch Interferenz der diskreten Terme mit dem Kontinuum kann vielleicht die Intensität des Kontinuums auf die verbreiterten Linien angehäuft werden. — O. K. Rice (l. c.) hat in seinen Ableitungen für die Interferenz von Rotationstermen mit einem Kontinuum diesem keine gesonderte Absorption zugeschrieben; die Gesamtabsorption einer Rotationslinie blieb dann bei ihrer Verbreiterung unverändert.

Herzfeld und Wolff haben die *Zunahme der Absorption in der Reihe* Ne *bis* Xe damit in Zusammenhang gebracht, daß die Bindungsfestigkeit der nächsten Elektronenschale $(s)^2$ mit wachsender Größe der Atomhülle schnell geringer wird und daß diese inneren Schalen einen wesentlichen Beitrag zur Absorption liefern. Am Xe habe ich versucht, Absorptionslinien aus der Anregung der unter der $(5\,p)^6$-gelegenen $(5\,s)^2$-Schale zu erhalten, die (nach Abschätzungen aus den Röntgenspektren) bei 700 bis 650 Å zu erwarten sind. Obgleich diese Berechnungsart sich sonst gut bewährte, wurden bis zu 600 Å herab keine Absorptionslinien aufgefunden. Das an $^2P^o_{1/2}$ sich anschließende Kontinuum stört allerdings sehr stark und verhindert die Anwendung höherer Drucke von Xe; trotzdem hätten sich die Linien bemerkbar machen müssen — wenn nicht ihre Halbwertsbreite > 50 Å beträgt, wofür kein plausibler Grund vorhanden ist — falls ihr p-Wert einen wesentlichen Teil von dem Betrag $p = 5{,}61$ ausmacht, der für die Xe-Grenze 1001 Å nach Cuthbertson vorhanden ist. Schon ein Anteil von $p' = 1$ bei 1000 Å würde p' für die Lage eines Absorptionszentrums bei 670 Å auf 2,3 anwachsen lassen und die Linien leicht nachweisbar machen.

Es ist also unwahrscheinlich, daß die tieferen Elektronenschalen einen wesentlichen Beitrag zur Refraktion im langwelligen Gebiet liefern. Die Zunahme des f-Wertes in der Reihe der Edelgase bei wachsendem Atomgewicht ist nach den neuen Beobachtungen vermutlich damit in Beziehung zu setzen, daß die Aufspaltung der Seriengrenzen $^2P^o_{3/2} - {}^2P^o_{1/2}$ in der gleichen Reihenfolge wächst: Dadurch rücken immer niedrigere Terme der Serien zu $^2P^o_{1/2}$ aus dem Bereich der diskreten Terme unter $^2P^o_{3/2}$ in das Autoionisationsgebiet zwischen den beiden Seriengrenzen hinein.

Zuordnung der neuen Serien. Von der Struktur der neuen Terme ist mit Sicherheit bekannt, daß sie *ungerade* Terme mit $J = 1$, mit dem Rumpf $(p)^5\,{}^2P^o_{1/2}$ und dem Leuchtelektron ms oder md sind. Die in Xe (Fig. 2)

deutlich und in Kr (Fig. 1b) noch sicher wahrnehmbare Aufspaltung der niedrigsten Serienglieder unter Bildung von zwei Rydberg-Serien kann nur dadurch gedeutet werden, daß in der einen Serie $(p)^5_{1/2}\, ms$, in der anderen $(p)^5_{1/2}\, md$ vorliegt. Die Entscheidung für die Zuordnung einer dieser beiden Strukturen zur intensiveren Absorptionsserie ist nicht mit Sicherheit möglich.

Wir versuchen, einen Anhaltspunkt für die Zuordnung durch den Anschluß der neuen an die bekannten niedrigeren Terme zu gewinnen, unter der Annahme, daß sich die beiden Serien $(p)^5_{1/2}\, ms$ und $(p)^5_{1/2}\, md$ ohne Umkehrung ihrer relativen Lage über $^2P^o_{3/2}$ hinaus fortsetzen. In der Bezeichnungsweise nach Paschen sind die Terme mit $J = 1$ aus $(p)^5_{1/2}\, ms$ als s_2, jene aus $(p)^5_{1/2}\, md$ als s'_1 benannt. Bei Ar I ist in der niedrigsten Gruppe der Term s_2 größer als s'_1, dagegen ist in allen folgenden Gruppen umgekehrt $s'_1 > s_2$. Im Kr I sind lediglich in der niedrigsten Gruppe beide Terme bekannt; s_2 ist auch hier größer als s'_1. In Xe I ist noch gar kein s'_1-Term fixiert worden. Eine Extrapolation allein aus Ar I für alle höheren Termgruppen in Kr I und Xe I ist sehr unsicher; sie würde ergeben, daß stets dicht über einem $(p)^5_{1/2}\, md$-Term ein $(p)^5_{1/2}\, ms$-Term (beide mit $J = 1$) liegt.

Eine andere Abschätzung kann auf die Annahme begründet werden, daß die relative Lage der Terme mit $J = 1$ aus $(p)^5\, md$ bzw. $(p)^5\, ms$ die gleiche ist, wenn der Rumpf $(p)^5$ die Struktur $^2P^o_{3/2}$ oder $^2P^o_{1/2}$ hat[1]). In der üblichen Benennung nach Paschen werden die Terme $(p)^5_{3/2}\, ms$ als s_4, die aus $(p)^5_{3/2}\, md$ als d_5 und d_2 (sämtlich mit $J = 1$) bezeichnet. Die relative Lage der benachbarten Terme beim Vorliegen des Rumpfes $(p)^5_{3/2}$ ist in Kr I und in Xe I: $d_5 > d_2 > s_4$. Deswegen wird vermutet, daß auch dicht über einem $(p)^5_{1/2}\, md$-Term jedesmal ein Term aus $(p)^5_{1/2}\, ms$ liegt.

Nach diesen Analogieschlüssen geurteilt hat *die intensivere Rydberg-Serie (oberhalb $^2P^o_{3/2}$) den Aufbau $(p)^5_{1/2}\, md$, und die Rydberg-Serie aus den schwächeren, kurzwelligen Komponenten (die in* Xe I *schärfer sind) enthält die Terme $(p)^5_{1/2}\, ms$.* — Dies steht auch in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel für die Intensitäten von Linien: Übergänge $(p)^5_{1/2}\, p_{1/2} \to (p)^5_{1/2}\, s_{1/2}$ sind weniger intensiv als $(p)^5_{1/2}\, p_{1/2} \to (p)^5_{1/2}\, d_{3/2}$, bei denen $\Delta l = \Delta j = +1$ ist[2]).

---

[1]) Bei der Bezeichnung der Hauptquantenzahl m nach den (im periodischen System erkennbaren) abgeschlossenen Schalen liegen $(p)^5\, md$ stets etwas unterhalb von $(p)^5\, (m+2)\, s$; vgl. Tabelle 4. Uns interessieren in diesem Zusammenhang nur die effektiven Quantenzahlen n^*. — [2]) A. Filippov u. W. Prokofjew (ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933) fanden an der anomalen Dispersion des Tl-Dampfes, daß dort die Serie $(6s)^2\, 6\, p_{1/2} \to (6s)^2\, md_{3/2}$ etwa fünfmal intensiver ist als $(6s)^2\, 6\, p_{1/2} \to (6s)^2\, ms_{1/2}$.

Die *Unterschiede in der Diffusität* der neuen Linien wurden schon erwähnt. Innerhalb jeder Serie werden die Linien nach kurzen Wellen (höheren Endtermen) zu schnell schärfer.

Beim Xe sind die Linien der intensiveren Rydberg-Serie erheblich diffuser als die kürzerwelligen schwachen Begleiter. Das bedeutet: Die Lebensdauer für die oberen Terme der schwächeren Linien ist bedeutend (etwa 1 Zehnerpotenz) größer als für die oberen Terme der Hauptlinien. Die Erklärung dieser Erscheinung ist aus einer *Betrachtung des Elementarprozesses beim Zerfall der Terme* möglich. Beim strahlungslosen Übergang

$$\left.\begin{array}{rl} & (p)^5_{1/2}\, ms \\ \text{oder:} & (p)^5_{1/2}\, md \end{array}\right\} \rightarrow \text{Ion} + \text{Elektron}$$

muß das betreffende Edelgasion im Zustand $^2P^o_{3/2}$ entstehen, denn nur dieser Term liegt energetisch unterhalb des zerfallenden Terms. Der Rumpf des angeregten Terms führt also beim Zerfallsprozeß den Übergang $(p)^5_{1/2} \rightarrow {}^2P^o_{3/2}$ aus, der eine Umklappung der Spinrichtung bedeutet. Nach den Erhaltungssätzen[1]) bleibt beim Zerfall der Gesamtdrehimpuls $J = 1$ konstant. [Ferner bleibt die Spiegelungssymmetrie „ungerade" erhalten; die Regeln für S und L sind bei der hier vorliegenden (jj)-Kopplung gegenstandslos.] Für die $(p)^5_{1/2}\, ms_{1/2}$-Terme ist $\Delta J = 0$ nur möglich, wenn gleichzeitig mit der Spinrichtung des Rumpfes auch jene des Leuchtelektrons ms das Vorzeichen umkehrt, da kaum anzunehmen ist, daß dabei das Leuchtelektron seinen Wert l um 2 ändert. — Anders liegen die Bedingungen für den Zerfall der $(p)^5_{1/2}\, md$-Terme: Hier können die Erhaltungssätze zunächst auch durch eine Spinumklappung beim Vorgang $(p)^5_{1/2}\, md_{3/2} \rightarrow {}^2P^o_{3/2} + d_{5/2}$ erfüllt werden. Weiterhin besteht aber noch eine Möglichkeit für $\Delta J = 0$ im Zerfall $(p)^5_{1/2}\, md_{3/2} \rightarrow {}^2P^o_{3/2} + d_{3/2}$: Lediglich die *Richtung des Gesamtimpulses* des d-Elektrons wird in bezug auf den Bahnimpuls des Rumpfes *gedreht*. Am Termschema (Fig. 3) ist diese Möglichkeit erkennbar: Zur Grenze $^2P^o_{3/2}$ laufen *zwei* Serien mit $J = 1$ aus $(p)^5_{3/2}\, md$, dagegen nur eine solche Serie aus $(p)^5_{3/2}\, ms$. In die Kontinua über den Grenzen dieser Serien findet durch die bekannte quantenmechanische Wechselwirkung der Zerfall der Terme statt. Die eine Serie md und ihr Kontinuum entspricht $(p)^5_{3/2}\, md_{5/2}$, die andere dagegen $(p)^5_{3/2}\, md_{3/2}$, wie aus den Formeln (S. 187) hervorgeht.

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; **62**, 300, 1930; A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Der Befund, daß die Terme $(p)^5_{1/2}\, ms$ mit geringerer Geschwindigkeit zerfallen (siehe oben S. 192), würde folgende Erklärung finden: Die Kopplung zwischen dem Gesamtimpuls des Rumpfes und dem Spin des s-Elektrons ist verhältnismäßig schwach[1]), und infolgedessen ist die Umklappung des Spins bei einer Änderung im Rumpf wenig wahrscheinlich; der Zerfall eines $(p)^5_{1/2}\, ms$-Terms [und entsprechend der eines Terms $(p)^5_{1/2}\, md_{3/2}$ in $^2P^o_{3/2} + d_{3/2}$] wird also nur verhältnismäßig selten vor sich gehen. Im Vergleich dazu ist in den Termen $(p)^5_{1/2}\, md_{3/2}$ die Kopplung zwischen den j-Impulsen des Rumpfes und des Leuchtelektrons viel stärker, und der Zerfall $(p)^5_{1/2}\, md_{3/2} \to {}^2P^o_{3/2} + d_{3/2}$ kann deshalb viel häufiger ablaufen.

So ergibt auch die Diskussion der Verschiedenheit in der Diffusität ein gewisses Gewicht für die Deutung der intensiveren neuen Rydberg-Serie als $(p)^5_{1/2}\, md$, der schwächeren als $(p)^5_{1/2}\, ms$. In den Tabellen und in der Fig. 3 wurde diese Bezeichnung angewandt, obgleich sie nur als Vermutung gewertet sein will.

Es seien noch einige Einzelheiten bemerkt:

Argon. In Tabelle 2 sind die Wellenlängen der beobachteten Absorptionslinien des diskreten Spektrums aufgeführt und jedesmal darunter (in Klammern) die Wellenlängen vermerkt, die aus dem bekannten Termschema für die Wellenlängen berechnet wurden. Die berechnete Lage der Grenzen über $(3\,p)^6\,{}^1S_0$ ist: $(3\,p)^5\,{}^2P^o_{3/2} = 127106\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $(3\,p)^5\,{}^2P^o_{1/2} = 128537\ \mathrm{cm}^{-1}$, entsprechend 786,745 Å bzw. 777,986 Å. Beobachtet wurde auf den Platten: $^2P^o_{3/2}$ bei 786,83 Å ($127092\ \mathrm{cm}^{-1}$) und $^2P^o_{1/2}$ bei 778,10 Å ($128518\ \mathrm{cm}^{-1}$). — Die Vermessung einer Kante ist im Meßmikroskop nicht mit der Genauigkeit möglich, die für eine Linie erreichbar ist. — Es ist auffallend, daß keine Absorptionslinie der Serie $^1S_0 \to md_5$ beobachtet wurde; diese Serie ist anscheinend weniger intensiv als die anderen.

In Tabelle 3 sind die neuen diffusen Linien verzeichnet; es wurde versucht, die Maxima zu vermessen. Vermutlich ist jede Linie eigentlich doppelt und enthält je ein Glied der Serie $(3\,p)^6\,{}^1S_0 \to (3\,p)^5_{1/2}\, ms$ und der Serie $(3\,p)^6\,{}^1S_0 \to (3\,p)^5_{1/2}\, (m-2)\,d$. Die Aufspaltung dieser beiden Linien ist bereits im diskreten Bereich (unterhalb $^2P^o_{3/2}$) nach Tabelle 3 sehr gering:

---

[1]) Diese geringe Kopplungsenergie ist an der kleinen Aufspaltung der aus $(p)^5_{3/2}\, ms$ [bzw. $(p)^5_{1/2}\, ms$] entstehenden Terme erkennbar; in Kr I und Xe I betragen die Abstände $< 0{,}03$ im Wert der effektiven Quantenzahl. Dagegen liegen die Aufspaltungen der Terme aus $(p)^5_{3/2}\, md$ in Kr I und Xe I beim Wert 0,3 bis 0,4 n^*. Die Aufspaltungen der Multipletterme aus $(p)^5\, mp$ nehmen eine Mittelstellung ein; sie liegen in Kr I und Xe I bei 0,12 bis 0,17 n^*.

für $m = 7$ nur 0,48 Å (73 cm^{-1}), für $m = 8$ nur 0,45 Å (70 cm^{-1}). Die längstwellige Linie oberhalb $^2P^o_{3/2}$ hat $m = 11$, und die Aufspaltung ist

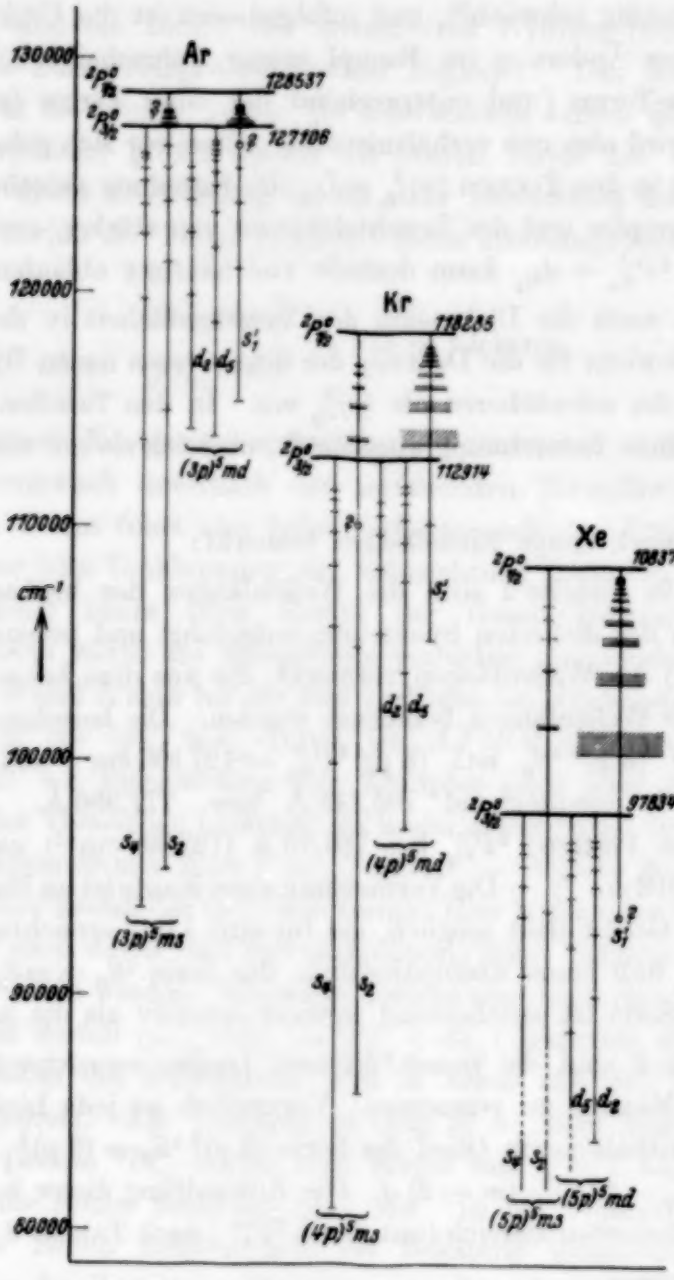


Fig. 3. Termschemata von Ar I, Kr I und Xe I.

Als Nullpunkt ist der Normalzustand $(p)^6\ ^1S_0$ der Edelgasatome gewählt, so daß die Ordinaten jeweils die oberen Terme der Absorptionslinien in cm^{-1} angeben. Das Gebiet von 93000 bis 170000 cm^{-1} wurde untersucht.

Unterhalb der Grenzen $^2P^o_{3/2}$ sind sämtliche bekannten Terme mit $J = 1$ verzeichnet, noch fehlende sind mit o? angedeutet. Oberhalb $^2P^o_{3/2}$ sind die neuen Terme mit ⁞⁞⁞ als diffus eingezeichnet.

dort nach der Rydberg-Formel zu $\Delta\nu \sim 35\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu erwarten. Bei einem Abstand von 0,2 Å sind aber Linien der beobachteten Diffusität sicher nicht mehr getrennt wahrzunehmen. — Das Termschema mit den neuen Termen ist in Fig. 3 dargestellt.

Krypton. In Tabelle 4 sind die beobachteten Absorptionslinien des diskreten Bereichs eingetragen, die bei den höchsten angewendeten Kr-Drucken eben erst vermeßbar wurden (Fig. 1 f). Die Resonanzlinien bei 1236 und 1165 Å konnten auf dem verwendeten He-Kontinuum nicht mehr erfaßt werden. Die Glieder der d_5-Serie sind wiederum in der Absorption am seltensten aufgefunden worden. — Eine bei 903,10 Å beobachtete sehr schwache Linie wird versuchsweise in die s_2-Serie eingeordnet.

Von $m = 8$ in der s_2-Serie und $m = 6$ in der s_1'-Serie treten die neuen diffusen Terme auf; in Tabelle 4 sind die zu ihnen führenden Linien aufgenommen (mit df bezeichnet), wobei die Intensitätsmaxima angegeben sind; in Tabelle 5 und 6 sind die Einzeldaten für diese Linien und ihre Terme aufgeführt; das Termschema ist in Fig. 3 gegeben.

Die Grenzen des Kr I-Spektrums liegen bei 885,63 Å (Term $^2P^o_{3/2} = 112914{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$) und bei 845,41[5] Å ($^2P^o_{1/2} = 118285\ \mathrm{cm}^{-1}$). Aus der direkten Vermessung des Beginns der kontinuierlichen Absorption wurden erhalten: 885,58 Å ($= 112920\ \mathrm{cm}^{-1}$) und 845,62 Å ($= 118256\ \mathrm{cm}^{-1}$). Bei höheren Kr-Drucken verschieben sich die Grenzen um etwa + 0,4 Å (etwa $-60\ \mathrm{cm}^{-1}$) zu längeren Wellen.

Xenon. Das diskrete Xe I-Spektrum wurde nicht in Absorption erhalten, da bei 1030 bis 1070 Å das He-Kontinuum nur noch schwach ist und bei noch längeren Wellen ganz verschwindet. Es geht aber aus den Aufnahmen hervor, daß die Terme im diskreten Xe I-Spektrum ebenso schwach absorbieren wie in Kr I und Ar I, sonst wären bei > 1022 Å noch Absorptionslinien erkennbar.

Der Bereich der diffusen Linien, 1022 bis 922 Å, ist durch zahlreiche Emissionslinien überlagert, die den zu 109600 bis $119800\ \mathrm{cm}^{-1}$ konvergierenden Serien des H I-, O I- und He II-Spektrums angehören; in Fig. 1 sind diese deutlich zu erkennen. In der Fig. 2 ist deshalb die Absorption des Xe im Diagramm dargestellt.

Die Tabellen 7 und 8 geben die beiden neuen Serien des Xe I an; die durch bekannte Überlagerungen schlecht vermeßbaren Linien sind in Klammern gesetzt. — In Fig. 3 sind die neuen Terme im Termschema gezeichnet.

Für die Serie der „scharfen" Terme, die sich vermutlich an die beiden unterhalb $^2P^o_{3/2}$ bekannten Glieder der s_2-Serie anschließt, seien die effektiven Quantenzahlen aufgeführt:

Bekannt: 1,8758, 2,7271.

Neu: 3,974, 4,982, (5,989), 7,002, (7,995).

Anscheinend tritt beim Passieren der Seriengrenze eine Verschiebung der Terme nach oben (von der Grenze fort) auf.

Die Grenzen des Xe I liegen: $^2P^o_{3/2}$ bei 97834,8 cm^{-1} (= 1022,13 Å) und $^2P^o_{1/2}$ bei 108375 cm^{-1} (= 922,72 Å). Aus der direkten Vermessung der Einsatzstellen der kontinuierlichen Absorption wurden erhalten: 97815 cm^{-1} (= 1022,34 Å) und 108366 cm^{-1} (= 922,80 Å). Bei steigenden Xe-Drucken verschieben sich diese Grenzen um etwa — 50 cm^{-1} (= 0,5 Å) nach langen Wellen.

Die Aufnahmen wurden gewonnen im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem und ausgewertet im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin. Den Direktoren dieser Institute, Herrn Geh.-Rat Haber und Herrn Prof. Bodenstein, bin ich dafür zu großem Dank verpflichtet. Herr Prof. G. Jander unterstützte mich durch Leihen eines Zeissschen Komparators, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen durch Überlassung der verwendeten reinen Edelgase, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Atomstreuvermögen von Palladium für Kupfer-*K*-Strahlung.

Von **E. Nähring** in Greifswald.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934.)

Es wird das Atomstreuvermögen des Palladiums für Kupfer-*K*-Strahlung bestimmt und gefunden, daß sich dieses mit Hilfe der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung angeben läßt, wenn man die Oszillatorenstärke der beiden *K*-Elektronen des Palladiumatoms zu rund 1,3 annimmt.

Theoretische wie experimentelle Untersuchungen [1]) haben gezeigt, daß sich das Atomstreuvermögen für Röntgenstrahlen berechnen läßt, wenn man die radiale Ladungsverteilung innerhalb des Atoms kennt. Zur Ermittlung dieser Ladungsverteilung sind verschiedene Methoden angegeben worden, von denen für Atome schwerer als etwa Rubidium die von Thomas und Fermi angegebene Ladungsverteilung Gültigkeit hat. Da für Palladium eine Bestätigung dieser Annahme noch aussteht, soll im folgenden kurz darüber berichtet werden.

Zur Untersuchung diente das von Schering-Kahlbaum bezogene Palladiummohr, das noch besonders durch ein engmaschiges Netz gesiebt wurde, um zur Vermeidung von Extinktion kleine Teilchen zu erhalten. Es wurde mit Aluminiumpulver in einem bestimmten Gewichtsverhältnis gemischt, dann mit verdünntem Zaponlack verrührt und gelinde durch eine Glaskapillare gepreßt. Die mittels durch Nickelfolie gefilterter Kupferstrahlung erhaltenen Röntgendiagramme wurden mit einem Zeissschen Photometer photometriert und die Integralintensitäten der Reflexionslinien des Aluminiums und des Palladiums bestimmt. Da das Atomstreuvermögen für Aluminium nach Messungen von R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood [2]) und von A. Rusterholz [3]) genügend bekannt ist, konnte mit dessen Hilfe das des Palladiums berechnet werden nach der Formel

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{G_1 \cdot \varrho_1 \cdot A_2^2 \cdot F_1^2 \cdot e^{-2M_1} \cdot H_1 \cdot L_1 \cdot K_1}{G_2 \cdot \varrho_2 \cdot A_1^2 \cdot F_2^2 \cdot e^{-2M_2} \cdot H_2 \cdot L_2 \cdot K_2}.$$

---

[1]) Über die bisher untersuchten Elemente vgl. die zusammenfassende Darstellung von W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 1932. — [2]) R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929. — [3]) A. Rusterholz, Dissertation Zürich 1931.

Hierin bedeuten I die gemessene Integralintensität, G die Masse, ϱ die Dichte, A das Atomgewicht, H die Flächenhäufigkeit, L den Polarisations- und Lorentz-Faktor $L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin\vartheta \cdot \sin 2\vartheta}$, ϑ den Glanzwinkel und K eine Absorptionskorrektion. F gibt das Atomstreuvermögen an, das unter Zugrundelegung einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung

$$F = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \Phi}{\Phi} \mathrm{d}r, \quad \left(\Phi = 4\pi r \cdot \frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right) \text{ wird.}$$

$U(r)$ gibt die radiale Ladungsverteilung an. Der Faktor e^{-2M} zeigt den Einfluß der Wärmebewegung auf die Intensität der Streustrahlung, wobei unter Annahme einer Nullpunktsenergie

$$M = \frac{6h^2}{m \cdot \varkappa \cdot \Theta} \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2} \left\{\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right\}$$

ist. [h = Planksche Konstante, m = Atommasse, $\varkappa$ = Boltzmannsche Konstante, Θ = charakteristische Temperatur, $\Phi(x)$ = Debye-Funktion und $x = T/\Theta$]. Die Werte für Aluminium sind der Arbeit von A. Rusterholz[1]) entnommen. Die charakteristische Temperatur Θ des Palladiums wurde nach der Lindemannschen Formel $\Theta = 134 \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot v^{2/3}}}$ (A = Atomgewicht, v = Atomvolumen) für den Schmelzpunkt von $T_s = 1830^0$ abs. zu $\Theta = 268^0$ berechnet.

Der Index 1 soll für Aluminium, Index 2 für Palladium gelten. Wendet man obige Gleichung für Aluminium allein an, so erhält man die Absorptionskorrektion. Das mit Hilfe der obengenannten Formel bestimmte absolute Atomstreuvermögen von Palladium für die Ebenen 220 und 311 im Vergleich zum Streuvermögen des Aluminiums auch für die Ebenen 220 und 311 gibt zusammen mit den dazugehörenden Daten Tabelle 1 an.

Tabelle 1. $G_1 = 0{,}397$ g, $G_2 = 0{,}095$ g.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Substanz	$h\,k\,l$	ϑ	H	L	K	$I_{\text{beob.}}$	F_{Al}	$e^{-2M_{\text{Al}}}$	$e^{-2M_{\text{Pd}}}$	F_{Pd}
Al . . .	220	32° 33′	12	2,41	1,000	76	7,19	0,917	—	—
Pd . . .	220	34 6	12	2,19	1,068	74	—	—	0,889	26,5
Al . . .	311	39 3	24	1,69	1,290	104	6,50	0,755	—	—
Pd . . .	311	41 7	24	1,56	1,385	110	—	—	0,851	24,3

[1]) A. Rusterholz, Dissertation Zürich 1931.

Außerdem wurden Relativwerte des Atomstreuvermögens für verschiedene Netzebenen des Palladiums bestimmt. Hierzu wurde Palladiummohr allein mit Zaponlack verrührt und durch eine Kapillare gepreßt. Als Absorptionskorrektion wurden dieselben Werte benutzt, wie sie A. Rusterholz (l. c.) für bestimmte Präparatdicken für schwere Atome angegeben hat. Die Meßwerte dieser Untersuchung sind mit den dazugehörenden Daten in Tabelle 2 zu finden. Bezieht man alle Werte auf den für die Ebene 311 und setzt man diesen gleich dem oben absolut bestimmten, so erhält man hieraus das Streuvermögen für sämtliche Winkel (Spalte 10).

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$h\,k\,l$	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	L	H	K	e^{-2M}	$J_{\text{beob.}}$	$F_{\text{relat.}}$	$F_{\text{abs.}}$	$F_{\text{theor.}}$	$F_{-1,3}$
111	20° 5′	0,223	7,15	8	0,080	0,957	15,2	18,6	33,2	34,8	33,5
200	23 21	0,258	5,09	6	0,108	0,943	9,6	17,7	31,6	32,8	31,5
220	34 6	0,364	2,19	12	0,228	0,889	11,7	14,8	26,4	27,8	26,5
311	41 7	0,427	1,56	24	0,320	0,851	18,9	13,6	24,3	25,4	24,1
222	43 22	0,446	1,48	8	0,351	0,838	5,8	13,0	23,2	24,8	23,5
400	52 28	0,515	1,39	6	0,498	0,790	4,5	11,7	20,9	22,7	21,4
331	59 47	0,561	1,65	24	0,613	0,756	24,7	11,6	20,7	21,6	20,3
420	62 27	0,576	1,81	24	0,655	0,745	20,0	11,2	20,0	21,2	19,9

Die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt, daß die Meßpunkte mit Ausnahme von 400, wo wegen der kleinen Streuintensität die Ungenauigkeit groß ist, sich gut der gestrichelten Kurve anschmiegen. Die ausgezogene Kurve zeigt die unter Annahme der von Thomas-Fermi angegebenen Ladungsverteilung berechnete Streufunktion beim absoluten Nullpunkt. Die Meßkurve verläuft jedoch unterhalb der theoretischen. Beachten wir aber, daß die hier verwendete Kupfer - K - Strahlung mit $\lambda = 1{,}54$ Å beträchtlich oberhalb der K-Absorptionskante des Palladiums mit $\lambda = 0{,}507$ Å liegt und daß demzufolge die Elektronen der K-Schale am Streuvorgang nur gering beteiligt sind, so muß hier das Atomstreuvermögen kleiner als das unter Annahme einer genügend großen Entfernung der benutzten

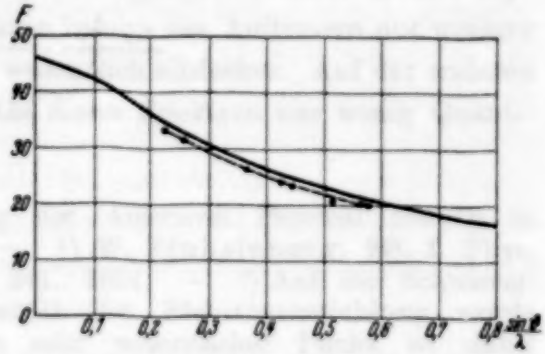


Fig. 1. Abhängigkeit des Atomstreuvermögens des Palladiums von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$.

Wellenlänge unterhalb der Absorptionskante berechnete Streuvermögen werden. Man kommt daher zu richtigen Werten des Atomstreuvermögens des Palladiums für Kupfer-*K*-Strahlung, wenn man in erster Näherung von der Elektronenzahl des Palladiumatoms die der *K*-Schale abzieht. Untersuchungen hierüber[1]) und über die normale und anormale Dispersion im Röntgengebiet machen es wahrscheinlich, daß die Oszillatorenstärke der beiden *K*-Elektronen mit Werten zwischen 1,2 bis 1,3 anzusetzen ist. Vermindert man daher die Werte des Atomstreuvermögens des Palladiums um 1,3, so kommt man zu angenäherten Werten für die hier benutzte Kupferstrahlung. Diese Zahlen sind in Spalte 12 der Tabelle 2 eingetragen. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt jetzt eine bedeutend bessere Übereinstimmung, die in Anbetracht der relativ großen Ungenauigkeit des photographischen Verfahrens überhaupt als gut zu bezeichnen ist.

Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß für Kupferstrahlung das Atomstreuvermögen des Palladiums sich unter Annahme der von Thomas-Fermi berechneten Ladungsverteilung angeben läßt, wenn man die aus der Dispersionstheorie sich ergebende geringe Streuung der *K*-Elektronen berücksichtigt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität. November 1934.

[1]) Vgl. unter anderem die Arbeiten von I. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928; H. Hönl, ebenda **84**, 1, 1933; Ann. d. Phys. (5) **18**, 625, 1933.

Bemerkung über die Deutung der kontinuierlichen Spektren von Flammen und Bogenentladungen*).

Von **W. Finkelnburg** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 6. Oktober 1934.)

Eigenschaften und Deutung der von Flammen und Bogenentladungen emittierten kontinuierlichen Spektren werden diskutiert. Neben den Kontinua, die auf feste glühende Teilchen zurückzuführen sind, und denen, die als Reaktionsleuchten zu deuten sind, tritt stets ein vom Ionisierungsgrad und Druck des Gases abhängiger kontinuierlicher Grund auf, der nach seinen Eigenschaften als Elektronenstrahlung gedeutet werden muß.

Verfasser hat kürzlich nachgewiesen[1]), daß die von kondensierten Funkenentladungen hoher Stromdichte emittierten kontinuierlichen Spektren als kontinuierliche Elektronenstrahlung gedeutet werden müssen, d. h. als Strahlung von Elektronen in den Feldern der in der Entladung gebildeten positiven Ionen.

Stöße zwischen Elektronen und Ionen, die zur Emission kontinuierlicher Strahlung führen müssen, kommen aber auch in allen Flammen, besonders solchen hoher Temperatur, vor, und es soll hier gezeigt werden, daß der in den Spektren aller Flammen und Bogenentladungen beobachtete kontinuierliche Grund die für kontinuierliche Elektronenstrahlung zu erwartenden Eigenschaften zeigt. Die im Fall der Funkenentladungen oft sehr schwierige Unterscheidung zwischen frei-gebunden-Strahlung (Seriengrenzkontinua) und frei-frei-Strahlung (Übergänge zwischen Bohrs Hyperbelbahnen) ist im Fall vieler Flammen infolge des Auftretens nur weniger Linienserien mit bekannten Grenzen wesentlich einfacher. Auf der anderen Seite ist wegen der geringen Intensität dieser Spektren nur wenig Quantitatives bekannt[2]).

---

*) Vorgetragen auf der Tagung der American Physical Society in Berkeley (California) im Juni 1934. — [1]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **88**, 297, 768, 1934; Phys. Rev. **45**, 341, 1934. — [2]) Auf die Schwierigkeiten einer Berechnung der Intensität der Elektronenstrahlung wurde (loc. cit.) schon hingewiesen. Ein sehr wesentlicher Punkt ist dabei nicht erwähnt worden. Die bisher vorliegende Theorie der Strahlung von Elektronen im Feld von Ionen behandelt nur die Elektronenstrahlung im Feld freier Atomkerne gegebener Kernladung. Der Einfluß der restlichen Elektronenhülle bleibt also unberücksichtigt. Daß die Gestalt des Ionenfeldes und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten im Feld aber sehr wesentlich von Zahl und Anordnung der Elektronen des Ions abhängen, ist theoretisch ganz klar. Tatsächlich ist auch eine erhebliche Abhängigkeit der mit kontinuierlicher Emission verbundenen Wiedervereinigung von der Stellung

Wir behandeln in erster Linie die bei reiner Temperaturanregung in der Flamme emittierten Spektren (z. B. Na in der Bunsenflamme), da in den im untersuchten Gebiet selbstleuchtenden Flammen (z. B. CO in O_2) infolge der Möglichkeit des Auftretens kontinuierlicher Molekülspektren die Verhältnisse viel komplizierter liegen.

Von den infolge von Temperaturanregung emittierten Flammenspektren sind am besten untersucht die Spektren der Alkalien in der Bunsenflamme[1]). Diese selbst zeigt ohne Salzzusatz, d. h. im „nichtleuchtenden" Zustand, nur ein äußerst schwaches Kontinuum im sichtbaren Gebiet. Die Intensität dieses Kontinuums steigt ganz erheblich bei Zusatz eines Alkalisalzes; gleichzeitig steigt infolge der niedrigen Ionisierungsspannung der Alkalien die Ionendichte gegenüber der nichtleuchtenden Flamme auf mehr als das Hundertfache. Nach Lenard[2]), Stark[3]) u. a. steigt die Intensität des kontinuierlichen Grundes dabei mit abnehmender Ionisierungsspannung des zugesetzten Alkalis, d. h. ist am geringsten bei Lithium ($V_i = 5{,}37$ Volt) und steigt über Natrium (5,12 Volt), Kalium (4,32 Volt) und Rubidium (4,16 Volt) zu Cäsium (3,88 Volt), hängt also offensichtlich vom Ionisierungsgrad in der Flamme ab. Nach Eder und Valenta[4]) tritt auch bei Zusatz der nächst den Alkalien am leichtesten ionisierbaren Elemente Calcium, Strontium und Barium ($V_i = 6{,}09$, 5,67, 5,19 Volt) ein kräftiger kontinuierlicher Grund in der Flamme auf. Der nach diesen Beobachtungen offensichtliche Zusammenhang zwischen kontinuierlichem Grund und Ionendichte wird noch deutlicher durch Lenards Nachweis[2]), daß die Kontinua nur (zusammen mit den Nebenserien) intensiv im heißesten Mantel der Bunsenflamme, d. h. am Ort höchster Ionendichte, und ganz schwach im nächstkühleren Innenmantel auftreten. Die Tatsache, daß das Auftreten von kontinuierlichem Grund und Nebenserien offensichtlich an die gleichen Bedingungen geknüpft ist, hat Leder[5]) zu der Ansicht geführt, daß ersterer lediglich durch Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserien bedingt sei. Nach Ansicht des Verfassers zeigen aber Leders eigene Messungen und namentlich photographische Untersuchungen klar die Existenz eines von den Linien unabhängigen kontinuierlichen Grundes. Ganz eindeutig nach-

---

des Ions im periodischen System gefunden worden (H. Krefft, ZS. f. Phys. **77**, 752, 1932). Bevor diese Abhängigkeit theoretisch quantitativ erfaßt ist, scheint der Versuch einer Vorausberechnung der Intensität der kontinuierlichen Elektronenstrahlung wenig aussichtsreich.

[1]) Vgl. Handb. d. Exper.-Phys. Wien-Harms-Bd. **23**/1 (Becker). — [2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 197, 1905. — [3]) J. Stark, ebenda **52**, 255, 1917. — [4]) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie. Wien 1903. — [5]) F. Leder, Ann. d. Phys. **24**, 305, 1907.

gewiesen aber ist diese Unabhängigkeit durch Untersuchungen von Liveing und Dewar[1]) über die Explosion komprimierter Gase bei Zusatz von Alkalimetallsalz. Liveing und Dewar fanden nämlich, daß die Metalllinienverbreiterung nur von der Konzentration der Metallatome abhing, während Drucksteigerung lediglich eine Zunahme der Intensität des kontinuierlichen Grundes bewirkte, nach unserer Theorie infolge des durch die Temperatursteigerung bewirkten höheren Ionisierungsgrades. Daß die Träger der Emission von Nebenserien und kontinuierlichem Grund tatsächlich die Alkaliionen sind, wurde nun geradezu bewiesen durch Lenards[2]) Beobachtung, daß die Träger dieser Spektren in der Flamme — im Gegensatz zu den Trägern der Hauptserienlinien — bei Anlegen eines elektrischen Feldes wandern, also geladen sein müssen.

Die Deutung der Spektren ist danach klar. Aus den Untersuchungen über die absolute Ausbeute bei Anregung durch Elektronenstoß wissen wir, daß die für Lichtabsorption scharf geltenden Auswahlregeln für Elektronenstoß angenähert gültig sind in dem Sinn, daß die durch Lichtabsorption anregbaren Terme durch Elektronenstoß sehr bevorzugt angeregt werden[3]). Vom 1 S-Grundzustand der Alkalien aus werden also durch Elektronenstoß vorwiegend nur die P-Terme angeregt, um unter Ausstrahlung der Hauptserie wieder in den Grundzustand überzugehen. Die Nebenserien $S \to P$ und $D \to P$ dagegen werden durch Elektronenstoß nicht oder jedenfalls nicht mit erheblicher Wahrscheinlichkeit angeregt. Ihre Emission erfolgt also fast ausschließlich als „Rekombinationsleuchten" bei der Vereinigung von Elektronen und Ionen, d. h. unter den gleichen Bedingungen, unter denen wir das Auftreten kontinuierlicher Elektronenstrahlung erwarten. Es ist somit erklärt, daß kontinuierlicher Grund und Nebenserien nur an den Stellen der Flamme beobachtet werden, an denen Ionen und Elektronen in genügender Zahl und Geschwindigkeit vorhanden sind. Die Deutung des kontinuierlichen Grundes in den Metallsalzflammen als Elektronenstrahlung steht also in Einklang mit allen vorliegenden Beobachtungen; irgendwelche dieser Theorie widersprechenden Beobachtungen liegen nicht vor.

In allen Alkalispektren werden Intensitätsmaxima beobachtet, die sich mit abnehmender Ionisierungsspannung des Alkali vom Blauviolett nach Grün verschieben, woraus unter Berücksichtigung der Termschemata

---

[1]) G. D. Liveing u. J. Dewar, Phil. Mag. **18**, 161, 1884. — [2]) Siehe Fußnote 2, S. 202. — [3]) Einzelheiten und Literatur siehe W. Hanle u. K. Lerche, Handb. d. Radiologie VI, 2. Aufl., Teil 1, S. 169ff, 1933.

ihre Deutung als Nebenseriengrenzkontinua folgt, während der langwelligere Teil im wesentlichen frei-frei-Strahlung sein muß. Infolge des durch die Ionen und Elektronen bewirkten elektrischen Feldes greifen die Seriengrenzkontinua (frei-gebunden-Strahlung) dabei über die Seriengrenzen nach langen Wellen zu über[1]), was jedenfalls zum Teil für den von Leder beobachteten Effekt der Hofbildung der Linien verantwortlich sein wird.

In gleicher Weise wie in der Bunsenflamme tritt auch im Spektrum der Knallgasflamme ein kontinuierlicher Grund auf[2]), jedoch infolge der höheren Temperatur, d. h. des höheren Ionisierungsgrades auch mit größerer Intensität. Auch hier erhält man eine starke Intensitätszunahme bei Alkalizusatz. Auch im übrigen verhalten sich die Spektren genau wie die in der Bunsenflamme, ein Zeichen, daß der Chemismus der Flamme keinen direkten Einfluß auf das Verhalten dieser Kontinua hat.

Daß ein kontinuierlicher Grund von verschiedener Intensität und zum Teil von Linien und Banden überlagert in *allen* Flammen auftritt, fanden schon Dibbits[3]) sowie Liveing und Dewar[2]). In gewissen Fällen handelt es sich dabei um Temperaturstrahlung fester Teilchen in der Flamme (Kohlenstoff in der Kerzenflamme und in Kohlenwasserstoffflammen bei unvollständiger Verbrennung), also nicht um Gaskontinua. Daß aber auch als Ergebnis gewisser Flammenreaktionen Gaskontinua emittiert werden, ist sicher. Diese müssen wir als Molekülkontinua auffassen und annehmen, daß sie bei der Rekombination reagierender Atome oder Atomgruppen emittiert werden [Fall IV der Emissionskontinua[1])]. In allen der Beobachtung zugänglichen Fällen aber ist außerdem das Auftreten eines von Linien und Banden unabhängigen kontinuierlichen Grundes sichergestellt, dessen Intensität mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck, d. h. mit wachsender Elektronen- und Ionendichte, zunimmt[4]), was seine Deutung als Elektronenstrahlung nahelegt.

Aus den gleichen Gründen wie in den Flammen erwarten wir die Emission kontinuierlicher Elektronenstrahlung im elektrischen Bogen. Tatsächlich tritt in allen Bogenentladungen bei genügender Belichtung ein feiner kontinuierlicher Grund auf, der unabhängig von der Elektrodenstrahlung im Gasraum selbst emittiert wird. Bei Erhöhung der Temperatur durch Vergrößerung der Stromdichte [Einschnürung des Bogens auf einen

---

[1]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 529, 1933. — [2]) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London (A) **49**, 217, 1891; P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 197, 1905. — [3]) C. H. Dibbits, Pogg. Ann. **122**, 497, 1864. — [4]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **2**, 294, 1902; W. A. Bone u. F. G. Lamont, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 250, 1934.

geringen Querschnitt im Unterwasserbogen nach Konen[1]) oder Erhöhung der Stromstärke bis zu 250 Amp. im Beckbogen[2])] wächst die Intensität dieser kontinuierlichen Strahlung so stark, daß sie nicht unerheblich zur Gesamtstrahlung des Bogens beiträgt. Am ausgeprägtesten aber zeigt sich diese, über das gesamte sichtbare und nähere ultraviolette Spektralgebiet sich ausdehnende kontinuierliche Strahlung in dem von Gerdien und Lotz[3]) untersuchten, durch ein gekühltes Diaphragma eingeschnürten Starkstrombogen. Im eingeschnürten Teil dieses Bogens soll bei einer Stromdichte von 10000 Amp./cm² die Flächenhelligkeit der kontinuierlichen Gasstrahlung die des positiven Kraters um das drei- bis fünffache übersteigen. Auch für diese kontinuierliche Gasstrahlung kommt nach den experimentellen Bedingungen als Erklärung nur Elektronenstrahlung in Frage.

Eine erschöpfende Behandlung der gesamten Flammenkontinua ist zur Zeit noch unmöglich. Der Zweck dieser Zeilen ist vielmehr, mit dem Versuch einer einheitlichen Deutung den Zusammenhang dieser Spektren mit den bekannten Kontinua darzulegen und damit die Aufmerksamkeit auf dieses lange unbeachtete Gebiet zu lenken. Für die weitere Untersuchung der Elektronenstrahlung haben die hier behandelten Strahlungsquellen gegenüber den Funken den Vorzug definierter Temperatur und werden daher einer quantitativen Behandlung eher zugänglich sein als jene.

Zur Zeit *Pasadena* (California), Norman Bridge Laboratory of Physics California Institute of Technology, September 1934.

---

[1]) H. Konen, Ann. d. Phys. **9**, 742, 1902. — [2]) Vgl. G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 37, 1920. — [3]) H. Gerdien u. A. Lotz, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **2**, 489, 1922; ZS. f. techn. Phys. **4**, 157, 1923; **5**, 515, 1924.

Das Absorptionsspektrum des NaD.

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 22. November 1934.)

Das Bandenspektrum des NaD ist ausgemessen und analysiert worden. Die wahren Quantenzahlen in NaD und NaH werden mittels des Isotopieeffektes festgestellt. Eine von Hulthén und Holst an AlH/AlD beobachtete und gedeutete Einwirkung der Teilnahme der Elektronen an der Kernschwingung und Kernrotation findet sich auch in NaH/NaD vor. Der Isotopieeffekt im erregten Zustande ist ganz normal, was für das Verständnis des sonst auffallend unregelmäßigen Verlaufes wichtig erscheint.

Das Bandenspektrum des NaH ist von Hori entdeckt und von ihm in Absorption[1]) und Emission[2]) untersucht worden. Bei der hier vorliegenden Untersuchung über das Absorptionsspektrum des NaD wurde eine Apparatur ähnlich der von Hori benutzten gebaut. Ein 1,5 m langes Eisenrohr wurde an den Enden mit Mänteln für Wasserkühlung und angekitteten Fenstern versehen. In die Mitte wurde das Natrium eingelegt und das Rohr mit Gasbrennern geheizt. Die Gasfüllung (70% D_2) mußte ziemlich hoch auf etwa 300 mm Hg geregelt werden, damit das Natrium nicht zu schnell nach den kühleren Teilen des Rohres abdestillierte. Weil dabei durch Bildung von NaD (und NaH) in fester Form das Gas chemisch gebunden wurde, mußte immer wieder neue D_2-Mischung zugeführt werden, um den Druck konstant zu halten. Als kontinuierliche Lichtquelle wurde eine Wolframbandlampe benutzt. Die nötige Expositionszeit in der ersten Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 1,95 Å/mm) war 6 Stunden.

Nach der Analyse von Hori bilden die NaH-Banden ein $^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$-System. Auffallend ist, daß bei dem erregten Zustand die Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G'$ anfangs mit v wachsen, um bei höheren v-Werten wieder abzunehmen. Dieses anomale Verhalten findet sich auch in LiH[3]) und KH[4]) vor und ist jetzt auch in NaD festgestellt. Weil diese Anomalie von verschiedenen Autoren auf verschiedene Weise gedeutet wurde, schien es zweckmäßig festzustellen, ob man durch eine genaue Untersuchung des Isotopieeffektes NaH/NaD zu einer Entscheidung gelangen könnte. Darum wurden auch die NaH-Banden mit erhöhter Genauigkeit neu gemessen.

---

[1]) T. Hori, ZS. f. Phys. **62**, 352, 1930. — [2]) T. Hori, ebenda **71**, 478, 1931. — [3]) G. Nakamura, ebenda **59**, 218, 1930; G. Nakamura u. T. Shidei Japanese Journ. of Phys. **7**, 31, 1931. — [4]) G. M. Almy u. C. D. Hause, Phys. Rev. **42**, 242, 1932; T. Hori, Mem. Ryojun College of Engin. **6**, 1, 1933.

In der Tabelle 5 sind die NaD-Banden, in der Tabelle 6 die NaH-Banden zusammengefaßt. Zu bemerken ist, daß die Quantenzahlen v' der Anfangszustände des NaH um drei Einheiten höher sind, als Hori sie bezeichnet hat. Die Berechtigung dieser Umnumerierung liefert der Isotopieeffekt. Die Kombinationsdifferenzen sind hier nicht mitgeteilt. Bei diesem einfachen Bandentyp sind sie leicht aus den Bandentabellen zu bilden.

Die Bearbeitung des Zahlenmaterials geschah fast ausschließlich nach schnellen graphischen Methoden. So zum Beispiel wurden die Rotationskonstanten B und D aus den durch $J+\frac{1}{2}$ dividierten Kombinationsdifferenzen bestimmt, indem die letzteren gegen $J+\frac{1}{2}$ in quadratischer Skale oder besser gegen $J(J+1)$ aufgetragen wurden. Wenn man B, D und F nur als Koeffizienten einer Termentwicklung ansieht, gibt natürlich die Ausgleichsrechnung Resultate, nach denen die Lagen der Linien bis zu den höchsten J-Werten genau angegeben werden können. Aber ebenso sicher ist es, daß die Konstanten B und D ihrer physikalischen Bedeutung nach durch die obige graphische Methode einwandfrei dargestellt werden.

Die Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(v+1) = G(u+1) - G(u)$ mit $u = v+\frac{1}{2}$, wurden ebenso graphisch nach Jenkins und McKellar[1]) bestimmt. Die Differenzen

$$\Delta T = R_{J-1}^{v'+1,\,v''} - R_{J-1}^{v',\,v''}$$
$$= G'(v+1) + (B'_{v+1} - B'_v)\cdot J(J+1) - (D'_{v+1} - D'_v)\,J^2(J+1)^2$$
usw.

wurden gegen $J(J+1)$ oder nach quadratischer Skale aufgetragen. Die in dieser Weise bestimmten Kernschwingungsdifferenzen sind in Tabelle 2 eingeführt. Eine zusammenfassende Formel für die Kernschwingungszustände wurde nicht gebildet. Für die vorliegende Untersuchung wäre sie von wenig Nutzen, und die Koeffizienten entbehren wahrscheinlich einer physikalischen Bedeutung. Außer diesen in die Tabellen eingeführten Konstanten ist noch hinzuzufügen, daß für NaH $\omega'_e = 300\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $\nu_e = 22800\,\mathrm{cm^{-1}}$ ist. Für NaD gilt entsprechend $\omega'_e = 200\,\mathrm{cm^{-1}}$. Diese Werte sind infolge der weiten Extrapolation nach der Nullage unsicher. In NaD konnten keine Banden mit $v' < 7$ entdeckt werden, in NaH keine mit $v' < 4$. Diese an sich ungünstige Tatsache bildet andererseits ein extremes Beispiel der Franck und Condonschen Regel der wahrscheinlichsten Übergänge, denn r'_e ist von r''_e sehr verschieden. Man überzeugt sich leicht, daß die beiden Grenzen ungefähr denselben $r'_{\min}$ entsprechen.

[1]) F. A. Jenkins u. A. McKellar, Phys. Rev. **42**, 473, 1932.

Tabelle 1. Rotationskonstanten.

A. Grundzustand.

Na D:	$B_0 = 2{,}5315\ \mathrm{cm^{-1}}$	$D_0 = 0{,}910 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}$
	$B_1 = 2{,}4795$	$D_1 = 0{,}901 \cdot 10^{-4}$
	$\alpha = 0{,}0520$	
	$\therefore B_e = 2{,}5575$	
Na H:	$B_0 = 4{,}8335$	$D_0 = 3{,}31 \cdot 10^{-4}$
	$B_1 = 4{,}6982$	$D_1 = 3{,}28 \cdot 10^{-4}$
	$\alpha = 0{,}1353$	
	$\therefore B_e = 4{,}9012$	

B. Erregter Zustand:

Na D:	$B_7 = 1{,}010\ \mathrm{cm^{-1}}$	$D_7 = 0{,}53 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}$
	$B_8 = 1{,}012$	$D_8 = 0{,}53$
	$B_9 = 1{,}012$	$D_9 = 0{,}52$
	$B_{10} = 1{,}010$	$D_{10} = 0{,}53$
	$B_{11} = 1{,}007$	$D_{11} = 0{,}51$
	$B_{12} = 1{,}003$	$D_{12} = 0{,}50$
	$B_{13} = 0{,}998$	$D_{13} = 0{,}50$
	$B_{14} = 0{,}991$	$D_{14} = 0{,}48$
	$B_{15} = 0{,}984$	$D_{15} = 0{,}48$
	$B_{16} = 0{,}975$	$D_{16} = 0{,}46$
	$B_{17} = 0{,}965$	$D_{17} = 0{,}44$
Na H:	$B_4 = 1{,}926\ \mathrm{cm^{-1}}$	$D_4 = 2{,}01 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}$
	$B_5 = 1{,}938$	$D_5 = 1{,}98$
	$B_6 = 1{,}942$	$D_6 = 1{,}94$
	$B_7 = 1{,}933$	$D_7 = 1{,}87$
	$B_8 = 1{,}926$	$D_8 = 1{,}81$
	$B_9 = 1{,}915$	$D_9 = 1{,}78$
	$B_{10} = 1{,}897$	$D_{10} = 1{,}73$
	$B_{11} = 1{,}878$	$D_{11} = 1{,}69$
	$B_{12} = 1{,}855$	$D_{12} = 1{,}63$
	$B_{13} = 1{,}829$	$D_{13} = 1{,}56$

Tabelle 2.

Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(v+1) = G(v+1+\frac{1}{2}) - G(v+\frac{1}{2})$

A. Grundzustand.

Na D:	$\Delta G''(1)$	$1133{,}12\ \mathrm{cm^{-1}}$
Na H:	$\Delta G''(1)$	826,10

B. Erregter Zustand.

Na D:	$\Delta G'(8)$	$= 255{,}05\ \mathrm{cm^{-1}}$	Na H:	$\Delta G'(5)$	$= 349{,}47\ \mathrm{cm^{-1}}$
	$\Delta G'(9)$	$= 256{,}92$		$\Delta G'(6)$	$= 354{,}03$
	$\Delta G'(10)$	$= 258{,}48$		$\Delta G'(7)$	$= 357{,}22$
	$\Delta G'(11)$	$= 259{,}39$		$\Delta G'(8)$	$= 359{,}32$
	$\Delta G'(12)$	$= 260{,}04$		$\Delta G'(9)$	$= 360{,}17$
	$\Delta G'(13)$	$= 260{,}22$		$\Delta G'(10)$	$= 360{,}19$
	$\Delta G'(14)$	$= 260{,}08$		$\Delta G'(11)$	$= 359{,}28$
	$\Delta G'(15)$	$= 259{,}61$		$\Delta G'(12)$	$= 357{,}54$
	$\Delta G'(16)$	$= 258{,}85$		$\Delta G'(13)$	$= 355{,}08$
	$\Delta G'(17)$	$= 257{,}6$			

Im Grundzustande des Na H und Na D läßt sich der Isotopieeffekt nur für die Rotationskonstanten berechnen, weil bei Na D nur zwei Schwingungsstufen bekannt sind. Man findet

$$\varrho^2 = \frac{B_e(\mathrm{Na\,D})}{B_e(\mathrm{Na\,H})} = 0{,}52181 \pm 0{,}00015,$$

$$\varrho = 0{,}72236,$$

während wir, die Atome als Punktmassen behandelnd, aus den Atomgewichten berechnen:

$$\varrho^2 = \frac{\mathrm{Na} + \mathrm{D}}{\mathrm{Na} + \mathrm{H}} \cdot \frac{\mathrm{Na} \cdot \mathrm{H}}{\mathrm{Na} \cdot \mathrm{D}} = 0{,}52147,$$

$$\varrho = 0{,}72213,$$

Derselbe Unterschied von rund 0,07% ist zuerst von Holst und Hulthén[1]) an Al H gefunden und von ihnen als Vergrößerung des Trägheitsmoments des Moleküls durch mitschwingende und mitrotierende Elektronen gedeutet. Wenn man sich die Sache am Modell vorstellt, so sieht man leicht ein, daß sich nicht viele Elektronen im Abstand des H-Atoms vom Metallatom zu befinden brauchen, um einen Effekt wie den obigen hervorzurufen. Und eine Teilnahme der Elektronen an der Rotation scheint deshalb sehr erwünscht, damit die Achsensymmetrie des Moleküls erhalten bleibe. Kronig hat andere Deutungen vorgeführt, wobei er die Möglichkeiten seiner mathematischen Darstellungen der Energiezustände des Moleküls ausnutzte. Diese Korrektionen können nur zum Teil der Größenordnung nach berechnet werden und müssen also später dem Experiment angepaßt werden.

Bei der Berechnung des Isotopieeffektes im erregten Zustand wurde eine schon von Kemble[2]) aufgestellte Formel benutzt. Es ist

$$(2\mu)^{1/2} \oint (E - V)^{1/2}\, \mathrm{d}\, r = (v + \tfrac{1}{2})\, h,$$

und hieraus schließt man

$$G = f\left(\frac{v + \frac{1}{2}}{\mu^{1/2}}\right) \quad \text{oder} \quad G = f\left(\varrho\,(v + \tfrac{1}{2})\right).$$

Wenn man also $G'_{\mathrm{Na\,H}}$ und $G'_{\mathrm{Na\,D}}$ in graphischer Darstellung diese gegen $\varrho\,(v + \frac{1}{2})$ und jene gegen $(v + \frac{1}{2})$ aufträgt, so fallen beide Kurven zusammen. Man braucht übrigens nicht G' abzutrennen. Man kann ebensogut $G' + \nu_e$ als Ordinate nehmen, wenn man die genaue Funktion G' nicht kennt. Man kann also mit hoher Genauigkeit die Nullagen der Banden zweier Kern-

[1]) W. Holst u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **90**, 712, 1934. — [2]) Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 126, 1925.

schwingungsfolgen $v'' = 0$ direkt vergleichen, wenn man G'' abzieht. Bei NaD ist das nur möglich, wenn wir in Horis Formel für NaH, Grundzustand, $v + \frac{1}{2}$ durch $\varrho\,(v + \frac{1}{2})$ ersetzen und dann ihre Gültigkeit für NaD voraussetzen. Das dürfte zwar mit großer Genauigkeit der Fall sein, aber besser ist es, eine Formel für die direkt experimentell bestimmten $\Delta G'$ herzuleiten, wobei man von Annahmen über G'' und ν_e ganz unabhängig wird. Es ist

$$G'(\varrho[v + \tfrac{1}{2} + 1]) - G'(\varrho[v + \tfrac{1}{2}]) = \frac{1}{\varrho}\frac{\mathrm{d}G'}{\mathrm{d}v} = \frac{\Delta G'(\varrho[v+1])}{\varrho}.$$

Tatsächlich wird auch $\Delta G'$ bei NaH dieselbe Funktion von $v + 1$ wie $\Delta G/\varrho$ für NaD von $\varrho\,(v + 1)$, wie sich schön am Kurvenblatt zeigen läßt. Sehr erfreulich scheint es besonders zu sein, daß das Maximum an derselben Stelle auftritt. Um die Genauigkeit der Darstellung zu zeigen, geben wir hier die berechneten, also aus der Kurve für NaH entnommenen Kernschwingungsdifferenzen des NaD im Vergleich mit den gefundenen Werten.

Tabelle 3.

$v+1$	$\varrho\,(v+1)$	$\Delta G'$ berechnet	$\Delta G'$ gefunden	Differenz
8	5,779	255,09 cm^{-1}	255,05 cm^{-1}	0,04 cm^{-1}
9	6,501	256,97	256,92	0,05
10	7,224	258,49	258,48	0,01
11	7,946	259,51	259,39	0,12
12	8,668	260,04	260,04	0,00
13	9,391	260,26	260,22	0,04
14	10,113	260,15	260,08	0,07
15	10,835	259,70	259,61	0,09
16	11,558	258,89	258,85	0,04
			Mittel	0,051 cm^{-1}

Wenn wir umgekehrt die obige Methode zur Bestimmung von ϱ anwenden, wo wir also den Wert von ϱ aufsuchen, der die Differenz (berechnet — beobachtet) so klein wie möglich macht, finden wir für die Kernschwingung im erregten Zustande:

$$\varrho = 0{,}72250 \pm 0{,}00003,$$
$$\varrho^2 = 0{,}52201.$$

Hier ist also eine noch deutlichere Abweichung vorhanden, als früher beim Vergleich der B_e-Werte festgestellt wurde. Es wäre noch möglich, die B_v-Werte des aktivierten Zustandes zu ϱ-Bestimmungen nach einer graphischen Methode[1]) heranzuziehen. B'_v als Funktion von $G'(v)$ fällt

[1]) Vgl. R. Rydberg, Dissertation, Stockholm 1934.

Tabelle 4a.

Nullagen der NaD-Banden.

v' \ v''	0	1
7		23280,14
8	24361,29	23535,19
9	24618,21	23792,11
10	24876,69	24050,59
11	25136,08	24309,98
12	25396,12	24570,02
13	25656,34	
14	25916,42	
15	26176,03	
16	26434,88	
17	26692,5	

Tabelle 4b.

Nullagen der NaH-Banden.

v' \ v''	0	1
4	23626,47	
5	23975,94	22842,82
6	24329,97	23196,85
7	24687,19	23554,07
8	25046,51	23913,39
9	25406,68	24273,56
10	25766,87	
11	26126,15	
12	26483,69	
13	26838,77	

Tabelle 5a.

Banden des NaD. $v'' = 0$.

J''	$v' = 8,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
4	24340,96	
5	27,74	24305,61
6	11,60	285,25
7	292,30	62,23
8	70,12	35,94
9	44,77	06,86
10	16,62	174,60
11	185,43	
12	51,08	01,34
13	13,87	060,19
14	24073,70	24016,11
15	24030,36	23969,25
16	23984,39	19,50
17	35,25	866,60
18	883,22	11,06
19	28,26	752,48
20	23770,36	691,21
21		23626,72

J''	$v' = 9,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	24615,17	
3	608,01	24593,91
4	597,88	79,62
5	84,53	62,53
6	68,55	42,54
7	49,29	19,15
8	27,10	492,99
9	01,81	63,70
10	473,68	31,52
11	42,26	396,39
12	07,95	58,18
13	370,71	17,04
14	30,59	273,18
15	287,25	26,08
16	41,27	176,35
17	192,14	123,61
18	140,21	068,02
19	085,30	24009,45
20	24027,69	23948,17
21	23967,00	23984,13

J''	$v' = 10,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	24877,60	
2	73,64	24863,58
3	66,51	52,50
4	56,44	38,44
5	43,23	20,93
6	26,81	00,70
7	07,49	777,48
8	785,41	51,28
9	60,11	22,10
10	31,81	689,81
11		54,64
12	24666,13	24616,50

J''	$v' = 10,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
13	24 628,83	24 575,34
14	588,51	31,20
15	45,27	484,25
16	499,16	34,31
17	50,06	381,50
18	398,01	25,89
19	43,02	267,40
20	285,25	05,97
21	24 224,59	141,36
22		074,83
23		24 005,07

J''	$v' = 11,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	25 137,07	25 130,83
2	32,90	22,86
3	25,82	11,77
4	15,67	097,53
5	02,48	80,39
6	086,16	60,09
7	66,85	36,79
8	44,50	25 010,59
9	25 019,50	24 981,20
10	24 990,74	48,94
11	59,38	13,70
12	25,00	875,47
13	887,65	34,31
14	47,40	790,04
15	03,95	43,08
16	757,74	693,04
17	08,39	40,16
18	656,34	584,53
19	01,27	25,74
20	543,39	464,33
21	482,55	399,96
22	24 418,82	32,83
23		262,98
24		24 190,31

J''	$v' = 12,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 398,05	
1	96,89	25 391,07
2	92,98	82,96
3	85,80	71,97
4	25 375,45	25 357,54

J''	$v' = 12,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
5	25 362,26	
6	45,95	25 319,97
7	26,56	296,68
8	04,15	70,34
9	278,71	40,97
10	50,24	08,58
11	18,70	173,15
12	184,25	34,89
13	46,74	093,61
14	06,24	049,26
15	062,92	25 002,17
16	25 016,55	24 952,10
17	24 967,05	899,13
18	14,62	43,23
19	859,67	784,39
20	01,52	22,86
21	740,52	658,33
22	676,74	591,05
23	10,12	20,99
24	540,60	448,61
25	24 468,25	372,64
26		24 294,34

J''	$v' = 13,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 658,38	
1	57,38	
2	53,10	25 643,21
3	45,96	32,06
4	35,67	17,63
5	22,31	00,43
6	05,91	580,10
7		56,67
8	563,92	30,29
9	38,37	00,83
10	09,79	468,32
11	478,14	32,89
12	43,51	394,53
13	05,89	53,01
14	365,26	08,66
15	21,66	261,42
16	275,08	11,07
17	25,58	157,87
18	173,15	01,80
19	17,77	25 042,88
20	25 059,43	24 981,20
21	24 998,30	16,48
22	34,30	849,12
23	867,48	778,70
24	797,77	05,69
25	24 725,20	629,96
26		24 550,54

J''	$v' = 14,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 918,49	
1	17,36	25 911,49
2	13,29	03,31
3	05,94	892,06
4	895,58	77,83
5	82,04	60,47
6	65,67	40,01
7	46,12	16,51
8	23,45	790,03
9	797,81	60,59
10	69,06	27,82
11	37,30	692,30
12	02,55	53,79
13	664,76	12,18
14	23,97	567,65
15	580,10	20,17
16	33 35	469,72
17	483,46	16,31
18	30,92	360,26
19	375,45	00,96
20	16,78	238,90
21	255,41	174,02
22	191,14	06,24
23	24,03	25 035,88
24	25 054,13	24 962,57
25	24 981,20	886,64
26	05,85	07,49
27	24 827,50	726,46
28		24 642,25

J''	$v' = 15,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
3	26 165,43	
4	55,05	26 137,11
5	41,51	19,80
6	24,95	099,44
7	05,26	75,85
8	082,48	049,28
9	56,69	26 019,73
10	26 027,77	25 986,91
11	25 995,87	51,21
12	60,94	12,46
13	22,93	870,76
14	882,04	26,05
15	37,91	778,39
16	790,86	27,82
17	40,88	674,12
18	688,03	17,63
19	25 632,06	25 558,27

J''	$v' = 15,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
20	25 573,38	25 496,10
21	11,75	30,92
22	447,13	362,95
23	379,69	292,19
24	09,45	18,70
25	25 236,41	25 142,30

J''	$v' = 16,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	26 431,53	
3	24,22	26 410,46
4	13,61	396,12
5	00,06	78,68
6	383,34	58,11
7	63,57	34,47
8	40,73	07,73
9	14,70	277,96
10	285,69	45,12
11	53,63	09,28
12	18,46	170,38
13	180,16	28,51
14	38,94	083,62
15	094,67	26 035,55
16	26 047,49	25 984,75
17	25 997,41	30,97
18	44,06	874,26
19	887,93	14,54
20	28,86	751,95
21	766,79	686,59
22	01,88	18,32
23	634,18	547,28
24	563,66	473,32
25	490,18	396,89
26	14,00	17,36
27	334,99	235,25
28	25 253,12	25 150,45

J''	$v' = 17,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
9	26 571,59	26 535,24
10	42,34	02,23
11	10,13	
12	474,82	427,11
13	36,35	384,84
14	395,19	26 339,80
15	26 350,35	

J''	$v' = 17,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
16	26 303,22	26 240,83
17	252,18	186,57
18	198,81	29,94
19	42,37	069,66
20	082,89	26006,78
21	26020,64	25941,09
22	25955,37	872,50
23	25887,23	25800,99

Tabelle 5b.

Banden des NaD. $v'' = 1$.

J''	$v' = 7,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
8	23192,62	23158,66
9	68,30	30,27
10	41,09	099,11
11	10,82	64,99
12	077,80	23028,02
13	41,73	22988,34
14	23002,93	45,76
15		
16	22916,78	22852,00

J''	$v' = 8,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
3	23525,76	
4	16,07	23497,87
5	03,44	81,43
6	487,81	61,66
7	69,29	39,33
8	47,85	13,67
9	23,55	385,46
10	396,19	54,27
11	66,12	20,24
12	33,13	283,34
13	23297,13	23243,57

J''	$v' = 9,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
3	23782,59	23769,16
4	73,09	54,85
5	60,29	38,65
6	23744,82	23719,01

J''	$v' = 9,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
7	23726,08	23696,00
8	04,80	70,58
9	680,42	42,31
10	53,18	11,20
11	23,03	577,12
12	590,03	40,22
13	54,26	00,43
14	15,20	457,84
15	473,54	12,40
16	28,98	364,15
17	381,73	13,15
18	23331,67	23259,35

J''	$v' = 10,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
3	24041,12	24026,82
4	31,27	24013,23
5	018,69	23996,59
6	24003,00	76,90
7	23984,39	54,48
8	63,03	29,23
9	38,63	00,57
10	11,30	869,68
11	881,25	35,34
12	47,85	798,24
13	12,05	58,52
14	773,09	15,90
15	31,64	670,58
16	686,94	22,14
17	39,53	571,17
18	589,31	17,20
19	36,31	460,60
20	23480,49	23401,30

J''	$v' = 11,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	24307,11	
3		24286,35
4	290,74	72,49
5	77,98	55,63
6	62,23	35,94
7	43,64	13,64
8	22,10	188,24
9	197,65	59,73
10	70,29	28,45
11	40,21	094,45
12	24106,88	24057,38

J''	$v' = 11,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
13	24070,86	24017,46
14	24031,95	23974,82
15	23990,11	29,23
16	45,47	881,25
17	897,91	29,66
18	47,85	775,79
19	23794,52	19,01
20		23659,59

J''	$v' = 12,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
4	24550,54	
5	37,75	
6	22,05	24496,03
7	03,37	73,68
8	481,72	48,61
9	57,31	19,43
10	29,81	388,09
11	399,47	53,84
12	66,16	17,04
13	30,59	276,83
14	290,74	24233,94
15	24248,23	

Tabelle 6a.

Banden des NaH. $v'' = 0$.

J''	$v' = 4,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	23628,20	
2		23601,34
3	06,81	
4	588,47	
5	62,20	520,00
6	31,15	482,23
7	494,28	37,27
8	51,94	387,40
9	03,49	31,67
10	349,53	270,54
11	289,77	03,65
12	23224,37	131,23
13		23053,23

J''	$v' = 5,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	23970,13	
3	56,58	23929,23
4	37,21	02,49
5	12,17	869,68
6	881,25	31,36
7	44,72	787,19
8	02,32	37,40
9	754,19	682,01
10	00,46	20,90
11	641,00	554,26
12	575,87	482,23
13	05,25	04,50
14	428,98	321,54
15	347,20	232,97
16	259,97	139,16
17	167,16	23039,99
18	23069,04	22935,63

J''	$v' = 6,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	24324,12	24304,71
3	10,71	283,45
4	291,34	56,54
5	66,34	23,85
6	35,52	185,43
7	198,89	41,36
8	56,59	091,56
9	08,68	24036,15
10	24054,89	23975,19
11	23995,51	08,56
12	30,52	836,59
13	859,94	759,02
14	783,83	676,07
15	02,16	587,60
16	615,08	494,28
17	522,50	394,95
18	424,68	290,92
19	321,54	181,49
20	23213,84	23067,16

J''	$v' = 7,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	24689,07	24677,48
2	81,33	61,94
3	24667,79	24640,74

J''	$v' = 7,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
4	24 648,59	24 613,74
5	23,37	581,01
6	592,46	42,54
7	55,82	498,43
8	13,49	48,61
9	465,41	393,18
10	11,66	32,02
11	352,29	265,47
12	287,25	193,39
13	16,62	15,76
14	140,21	24 032,74
15	24 058,73	23 944,32
16	23 971,62	850,56
17	879,04	751,55
18	781,15	647,36
19	677,98	538,11
20	569,29	423,55
21	23 455,54	304,18
22		23 179.14

J''	$v' = 8,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 050,31	
1	48,34	25 036,79
2	40,56	21,28
3	26,92	25 000,06
4	25 007,53	24 972,92
5	24 982,31	40,14
6	51,26	01,65
7	14,62	857,44
8	872,09	07,49
9	23,81	751,88
10	769,89	690,71
11	10,25	23,88
12	645,05	551,54
13	574,19	473,68
14	497,80	390,56
15	15,96	01,94
16	328,63	208,02
17	235,94	108,68
18	137,73	24 004,38
19	24 034,41	23 894,87
20	23 925,73	780,18
21	23 812,05	660,55
22		23 536,31

J''	$v' = 9,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 410,47	
1	08,48	25 396,89
2	00,62	81,51
3	386,92	60,26
4	67,40	33,04
5	42,02	00,22
6	10,84	261,42
7	273,87	17,03
8	31,15	166,96
9	182,73	11,18
10	28,46	25 049,71
11	068,60	24 982,72
12	25 003,05	10,19
13	24 931,90	832,21
14	855,32	748,58
15	773,02	659,63
16	685,27	565,36
17	592,09	465,80
18	493,64	361,01
19	389,91	251,17
20	280,88	136,10
21	24 166,79	24 016,11
22		23 891,00
23		23 760,97

J''	$v' = 10,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	25 770,70	
1	68,56	25 757,20
2	60,59	41,69
3	46,81	20,31
4	27,06	693,06
5	01,55	60,04
6	670,14	21,20
7	32,94	576,61
8	589,89	26,24
9	41,11	470,21
10	486,57	08,48
11	26,33	341,16
12	360,26	268,30
13	288.88	189,86
14	11,72	05,96
15	129,03	25 016,55
16	25 040,79	24 921,95
17	24 947,21	821,92
18	848,34	716,70
19	744,01	606,19
20	634,40	490,73
21	519,68	370,05
22	24 399,96	244,77
23		24 113,87

J''	$v' = 11,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	26129,94	
1	27,78	26116,54
2	19,80	00,94
3	05,72	079,50
4	085,86	52,15
5	60,05	26018,91
6	26028,39	25979,95
7	25990,89	35,10
8	47,55	884,53
9	898,41	28,13
10	43,38	766,10
11	782,74	698,42
12	16,33	25,09
13	644,31	546,24
14	566,58	461,86
15	483,46	371,97
16	394,53	276,80
17	00,22	176,22
18	200,82	25070,42
19	25095,84	24959,38
20	24985,70	843,23
21	870,30	722,10
22	749,73	595,84
23	24623,88	24464,33

J''	$v' = 12,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	26485,22	
2	77,03	26458,56
3	62,87	37,00
4	42,76	09,50
5	16,74	376,05
6	384,69	36,89
7	46,87	291,77
8	03,22	40,83
9	253,63	184,26
10	198,17	21,78
11	37,11	26053,68
12	26070,10	25979,95
13	25997,41	00,55
14	19,23	815,63
15	835,35	725,21
16	745,89	629,39
17	651,07	528,25
18	550,74	421,69
19	445,00	310,00
20	334,02	193,11
21	217,83	25071,14
22	25096,41	24944,18
23		24812,28

J''	$v' = 13,\ v'' = 0$	
	$R(J)$	$P(J)$
10	26550,31	26474,82
11	488,57	06,23
12	21,05	332,00
13	347,83	252,18
14	268,82	166,62
15	184,26	26075,51
16	26094,15	25979,08
17	25998,50	877,18
18	897,36	769,92
19	790,86	657,38
20	678,93	539,73
21	561,82	417,00
22	439,43	288,88
23	25312,06	25156,39

Tabelle 6b.

Banden des NaH. $v'' = 1$.

J''	$v' = 5,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	22837,77	
3	25,12	22798,08
4	06,97	72,21
5	22783,18	40,77
6	53,93	03,95
7	22719,18	22661,71

J''	$v' = 6,\ v'' = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	23199,09	
2	91,86	
3	79,14	23152,03
4	60,98	26,18
5	37,20	094,84
6	08,00	58,01
7	073,36	23015,74
8	23033,16	22968,20
9	22987,56	15,26
10	36,61	856,92
11	880,25	793,33
12	18,45	24,51
13	22751,32	22650,36

J''	$v'=7,\ v''=1$	
	$R(J)$	$P(J)$
2	23549,03	23529,64
3	36,31	09,28
4	18,07	483,37
5	494,28	51,94
6	64,99	15,10
7	30,33	372,85
8	390,07	25,22
9	44,47	272,28
10	293,40	13,84
11	36,93	150,19
12	175,09	081,24
13	08,00	23007,28
14	23035,44	22927,72
15	22957,73	22943,38

J''	$v'=8,\ v''=1$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	23915,46	
2		23888,93
3	895,44	68,74
4	77,12	42,46
5	53,28	11,06
6	23,86	774,18
7	788,94	31,64
8	48,58	683,98
9	02,80	30,81
10	651,55	572,38
11	594,90	508,52
12	23532,81	23439,33

J''	$v'=8,\ v''=1$	
	$R(J)$	$P(J)$
13	23465,48	23365,05
14	392,80	285,59
15	14,99	00,99
16	231,88	111,32
17	143,54	23016,61
18	23050,49	22916,78

J''	$v'=9,\ v''=1$	
	$R(J)$	$P(J)$
1	24275,81	24264,37
2	68,37	49,05
3	55,63	28,87
4	36,98	02,56
5	13,00	171,05
6	183,38	33,96
7	48,26	091,56
8	07,71	24043,48
9	061,66	23990,11
10	24010,22	31,40
11	23953,28	867,42
12	891,00	798,24
13	23,11	23,46
14	750,23	643,55
15	672,02	558,72
16	588,47	468,61
17	499,89	373,59
18	06,30	273,59
19	23307,49	23168,30

mit $B_v \cdot \varrho^2$ als Funktion von $G(v)$ zusammen, was durch die Gleichheit der Potentialkurven bedingt ist. Jedoch sind die oben verzeichneten B'_v-Werte für diesen Zweck nicht hinreichend genau, und aus dem Vergleich geht nur hervor, daß die Kurven innerhalb 0,1% übereinstimmen, d. h. mit dieser Genauigkeit ist es im untersuchten Gebiet möglich, auch die B'_v des NaD aus den Daten des NaH abzuleiten.

Die Regelmäßigkeit der Isotopieaufspaltung ist beim anomalen Verlauf der Energie der Kernschwingungs- und Rotationszustände auffallend und für die Deutung derselben von Wichtigkeit. Die gemessenen Differenzen entsprechen deutlicherweise zum vollen Betrage Veränderungen der Kernschwingungs- bzw. Rotationsenergie. Veränderungen von ν_e durch die eine oder andere energiebindende Reaktion in der Elektronenhülle finden nicht statt, wenn sie nicht gerade eine genaue Funktion von G sind,

wo in jeder Darstellung ein normaler Isotopieeffekt vorgetäuscht wird. Man dürfte wohl sagen, daß der Isotopieeffekt für die Deutung des Ganges von ω_e und B_e durch Almy und Hause spricht. Sie nehmen an, daß der Krümmungsradius der Potentialkurve für $r > r_e$ kleiner ist als für $r < r_e$. Wenn wir die Potentialkurve in der Form hinschreiben:

$$U(\varrho) = -a^*\left[-\frac{1}{2}+\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{2}\varrho^3 + b^*\xi^3 + c^*\xi^4 + \cdots\right]$$

mit $\varrho = r/r_e$ und $\xi = \varrho - 1$, bedeutet dies, daß b^* einen hinreichend großen negativen Wert hat, was dann für die Alkalihydride charakteristisch sein dürfte. Die Konstanten α und $x_e\omega_e$ werden negativ nach den Gleichungen:

$$\alpha = \left(\frac{6B_e^2}{\omega_e}\right)(2b^*+1) \quad \text{und} \quad x_e\omega_e = 3B_e(1+5b^*+c^*+5b^{*2}/2).$$

Wie man sieht, wird der Isotopieeffekt normal. Es ist auch möglich, präzisere Annahmen zu machen, als es Almy und Hause getan haben. Wenn wir annehmen, daß es einen solchen Punkt r_k gibt, daß für $r < r_k$ das Molekül auf einer flacheren Kurve schwingt als für $r > r_k$, so sollte auch hiernach ein Schwingungsverlauf wie der gefundene folgen. Wenn man einen tieferen Grund für eine solche Form der Potentialkurve finden will, so könnte man vielleicht in Analogie zu den „Tauchbahnen" der Leuchtelektronen in der älteren Quantentheorie es sich so vorstellen, daß die Kerne bei eintretender Kernschwingung eine Elektronenschale durchsetzen müssen. Die Potentialkurve muß dann innerhalb und außerhalb der Schale verschiedenen Funktionen gehorchen. Allerdings scheint es, daß dann Unregelmäßigkeiten in der Kernschwingung (und Rotation) viel gewöhnlicher sein sollten, wenigstens bei sehr hohen Schwingungsquanten, weil die Kerne dann verhältnismäßig lange Strecken durchlaufen. Vielleicht haben wir im erregten Zustand des AgH noch ein Beispiel. Dort wie bei NaH zeigen die Kernschwingungsdifferenzen und B_e-Werte eine gleichzeitige starke Änderung.

Herrn Prof. E. Hulthén danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein wohlwollendes Interesse. Ich danke ferner Herrn Dr. Erik Svensson für seine Mitarbeit bei der Herstellung des benutzten schweren Wasserstoffs.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, 19. November 1934.

Der Induktionsofen ohne Badbewegung beispielsweise zum Schmelzen von Leichtmetallen.

Von **E. Fr. Russ** in Köln.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1934.)

Versuche in einem besonders durchgebildeten Induktionsofen, Bauart „Russ", mit vorangegangenen Untersuchungen über Strömungserscheinungen sowie Badbewegungen haben ergeben, daß sich Leichtmetalle darin einwandfrei schmelzen lassen.

1. Einleitung. Es ist bekannt, daß der seit Jahren in kupferverarbeitenden Werken mit so großem Erfolg eingeführte Induktionsofen[1]) den höchsten thermischen Wirkungsgrad besitzt. Daraus folgt sein unerreicht niedriger Stromverbrauch. Es ist ferner bekannt, daß bei dieser Ofenart die innige Durchmischung der kupferlegierten Schmelzen, hervorgerufen durch die thermische und elektrodynamische Badbewegung, als besonders vorteilhaft angesprochen wird. Im Gegensatz dazu steht beim Schmelzen von Aluminium sowie Leichtmetallegierungen die Auffassung, daß derartige Metalle im flüssigen Zustand nicht bewegt werden dürfen. Um diese Annahme zu prüfen, sind in den Versuchsräumen der Elektrothermischen Studiengesellschaft, Köln, entsprechende Untersuchungen angestellt worden, und zwar nach zwei Richtungen hin. Hierüber soll nachstehend berichtet werden.

Zuerst wurde die Überlegung angestellt, ob es überhaupt möglich ist, die Badbewegung im Induktionsofen zu unterbinden bzw. einzustellen. Eine derartige Arbeitsweise ist tatsächlich durchführbar, ohne Nachteile für den Ofenaufbau. Die weiteren Betrachtungen beruhten darauf, zu ermitteln, inwieweit die Badbewegung bei Leichtmetallen überhaupt in Anwendung kommen kann bzw. darf. Hier ist allerdings ein grundlegender Unterschied zwischen Reinaluminium, zumal walzbarem Aluminium, und Aluminiumlegierungen zu machen.

2. Irrtümliche Auffassung über die Badbewegung im Induktionsofen. Über die Badbewegung im Induktionsofen hat der Verfasser schon öfter berichtet[2]). Bis vor kurzem wurde vielfach behauptet, in einem geschlossenen Schmelzkanal wirke neben der thermischen Badströmung eine elektro-

[1]) Russ-Bericht, Juni—August 1933. — [2]) E. Fr. Russ, Helios, Fach- u. Export-ZS. f. Elektrotechn. 1926, Nr. 34 u. 35; ZS. f. techn. Phys. **11**, 529—537, 1930; Stahl u. Eisen 1930, S. 1815—1816, Nr. 52; Arch. f. d. Eisenhüttenw. 1930/31, S. 277—280, Nr. 6.

dynamische Auf- und Abwärtsbewegung in der flüssigen Metallsäule. Diese Anschauung ist irrig. Es gibt keine gegenläufige Strömung in einem engen Rinnenrohr, so wie es praktisch bei Induktionsöfen benutzt wird. In einem Metallfaden von gleichem Querschnitt verlaufen die parallel gerichteten Stromfäden zueinander in konzentrischen Kreisen. Hierbei ist die Stromdichte überall gleich groß. Mithin müssen auch die elektromagnetischen Kräfte in allen Querschnitten gleich groß sein. Folglich können die Kräfte keine Bewegung hervorrufen.

Anders verhält es sich mit den Kanalmündungen dort, wo die Enden des Metallfadens in den viel größeren Querschnitt des Herdmetalles übergehen. Die hier beobachtete Badbewegung wird fälschlicherweise für eine gegenläufige Strömung im Rinnenmetall angesprochen. In Wirklichkeit handelt es sich aber um turbulente Wirbel, die allerdings eine Beunruhigung des besonders heißen, und zwar des an diesen Stellen sich aufhaltenden flüssigen Metalles hervorrufen. Von einer elektrodynamisch beeinflußten gegenläufigen Strömung, zumal in größerer Tiefe des Rinnenmetalles, kann keine Rede sein. Diese Erkenntnis hat für die weitere Entwicklung im Bau von Induktionsöfen große Bedeutung erlangt. Es ist somit wertvoll zu wissen, worauf im wesentlichen die Badbewegung beruht.

3. Ursache der Badbewegung. Neben den Wärmewirkungen, im wesentlichen hervorgerufen durch den Temperaturunterschied im Rinnen- und Herdmetall, hat man es mit verschiedenartigen elektrischen Wirkungen zu tun. Der Pinch-Effekt mit seiner einkneifenden Wirkung des flüssigen Metalles scheidet aus, da die hierfür notwendigen hohen Stromdichten bei Induktionsöfen, die zum Schmelzen von Aluminium oder anderen Metallen dienen, nicht annähernd in Anwendung kommen.

Die bekannte Schrägstellung der Badoberfläche, wie man sie beim offenen Rinnen-Induktionsofen wahrnimmt (man kann sie mit Induktionseffekt bezeichnen), muß bei geschlossenen Rinnenöfen ebensogut vorhanden sein. Allerdings dürften die hierbei auftretenden Kräfte nur bei entsprechender Ofenbauart sich ausnutzen lassen. Dasselbe gilt von dem Repulsionseffekt, der nach Thomson bekanntlich durch entsprechende Lagenveränderung der Transformatorspule zur Schmelzrinne eine abstoßende Kraft im Sekundärleiter hervorruft. Auch der Skineffekt, der auffällig bei Hochspannungsleitern eine Hautwirkung, eine sogenannte Sammelelektrizität bewirkt, ist hier bedeutungslos.

Dagegen kann man beim Bau von Induktionsöfen von einer wirksamen Beeinflussung der Kraftlinien in der Nähe der Kanalmündungen sprechen, d. h. überall dort, wo das flüssige, in den Stromkreis eingeschaltete Schmelz-

gut eine auffällig große Querschnittsveränderung erfährt. Die Wirkung einer solchen Stromliniendivergenz ist von beachtlicher Natur, die ausreicht, die Schmelze lebhaft zu bewegen. Versuche haben gezeigt, daß sich an der Übergangsstelle zwischen Rinne und Herd magnetische Stoß- oder Wirbelkräfte bilden, deren Resultanten im wesentlichen vom Herdboden nach dem Badspiegel gerichtet sind. An sich ist es auch leicht verständlich, daß die in dem engen Rinnenquerschnitt auf große Dichte zusammengedrängten Stromlinien in dem weiten Herdraum fast explosionsartig auseinandergehen, um sich einen bequemeren Weg zu suchen. Infolgedessen müssen die senkrecht auf den Stromlinien stehenden magnetischen Kraftfelder eine außerordentliche Divergenz erhalten, die sich bei der parallelen Führung in den Rinnenkanälen in der Hauptsache kompensieren müssen, weil sie rings um den Stromlinienweg senkrecht aufeinander stehen.

Um diesen Wirbelkrafteffekt beweisen zu können, hat der Verfasser zum erstenmal einen Induktionsofen nach Fig. 1 konstruiert und betrieben. Er wählte anstatt des mit flüssigem Schmelzgut ausgefüllten Rinnenkanals, der mit dem Herdmetall leitend verbunden war, eine starre Metallrinne. Diese wurde mit Wasser gekühlt, um ein Erweichen oder Flüssigwerden zu verhindern. Die festen Enden der Metallschleife ragten in das flüssige Herdmetall, gestatteten somit einen geschlossenen Sekundärstromkreis und eine gute Beobachtung der sich alsdann abspielenden Vorgänge. Sobald der Ofen eingeschaltet wurde, konnten dieselben Sprudelwirkungen beobachtet werden wie bei einem normalen Ofen mit flüssigem Rinnenmetall. Damit war bewiesen, daß die Badbewegung nicht im Rinnenkanal, sondern über demselben auftritt.

Weder bei normalen Induktionsöfen, noch bei dem nach Fig. 1 dargestellten Ofen handelt es sich um Wirbel oder Sprudel über oder an den Kanalmündungen, sondern um Badbewegungen, die sich nach Art eines Hufeisenmagneten verhalten, bei denen im Bereich der Pole und zwischen diesen die stärksten Kraftlinienfelder herrschen. Weitere Versuche mit dem Ofen nach Fig. 1 führten bei sehr großer Stromaufnahme im Sekundärstromkreis dazu, daß das über den festen Rinnenenden befindliche flüssige Metall nach Wunsch 1 bis 3 m senkrecht hoch und höher geschleudert wurde. Das beweist, wie beträchtlich die Kräfte sein können, die hier auftreten.

Wie diese Badbewegung zustande kommt, kann man sich am besten an Fig. 2 klarmachen. In diesem Bilde ist der Stromlinienverlauf an einem normalen Induktionsofen kenntlich gemacht, der alsdann festzustellen ist, sofern sich im Herdraum nur eine verhältnismäßig geringe Badhöhe befindet. Um einen bequemen Weg von der einen Rinnenmündung durch

das flüssige Metall im Herdraum nach der anderen Rinnenmündung zu finden, der für den Kreislauf des Sekundärstromkreises unerläßlich ist, nehmen die Stromlinien nicht nur den kürzesten Weg gemäß der Stromlinie *a*, sondern die Stromlinien werden auch in entgegengesetzter Richtung entsprechend der Stromlinienrichtung *b* auseinandergedrängt. Es ist ein explosionsartiges Auseinanderstreben der in der Heizrinne dicht zusammengedrängt gewesenen Stromlinien in die weiten Querschnitte des Herdraumes hinein. Da nun auf der Stromlinie *a* die magnetische Drucklinie *c* vorhanden ist, auf der Stromlinie *b* aber der magnetische Druck *d*, so hat man sich

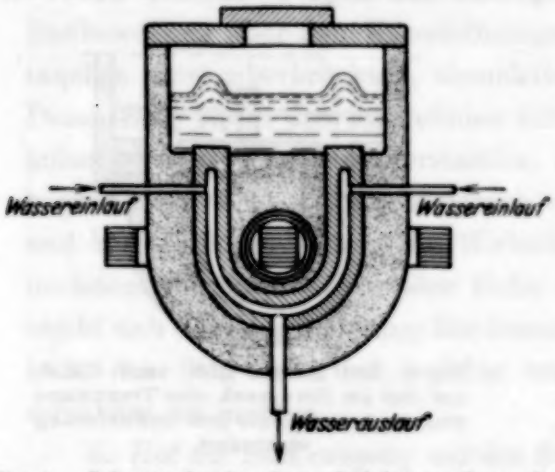


Fig. 1. Schnitt durch einen Induktionsofen mit festem, wassergekühltem Rinnenkörper.

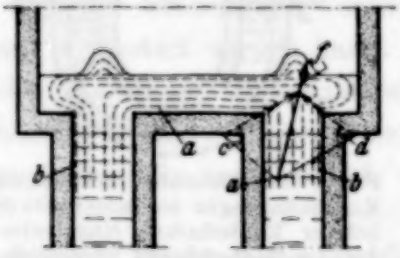


Fig. 2. Stromlinienverlauf bei einem Induktionsofen mit geschlossener, erfüllter Schmelzrinne.

eine Resultante *f* als vorhanden vorzustellen, die das Metall in Richtung nach dem Spiegel des flüssigen Metalls im Herdraum zu bewegen sucht, zumal die dazwischen liegenden Stromlinien ähnlich gerichtete Resultanten besitzen. Demgemäß treten Aufwallungen über den Kanalenden auf, die dem bisher beobachteten Sprudel entsprechen.

4. Wie kann die Badbewegung unterbunden oder eingestellt werden? Nach den bisherigen Darlegungen ist ersichtlich, daß die Badbewegung auf die Divergenz der Stromlinien zurückzuführen ist. Ein augenscheinlicher Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme müßte somit weiterhin zu erbringen sein, wenn die Sprudel sich dann beseitigen lassen, wenn die Divergenz der Kraftlinien beseitigt wird. Dafür wurden weitere Versuche unternommen, zu deren Erläuterung die Fig. 3 dienen möge. In einem normalen Induktionsofen ist dicht unter der Herdsohle ein Kupferbalken *a* angeordnet worden, der die beiden Kanalenden *b* und *c* leitend miteinander verbindet. Um für einwandfreie Stromleitung zu sorgen, ist der Kupferbalken über die unteren Enden hinausgeführt und dort, wo sich die Rohre

befinden, mit entsprechenden Öffnungen *d* versehen. Da Kupfer eine sehr gute Leitfähigkeit hat, gehen beim Einschalten des Stromes die Stromlinien in der Hauptsache durch diesen gut leitenden Kupferbalken. Nur eine geringe Anzahl Stromlinien geht durch das Bad. Beim Einschalten des Stromes zeigt sich, daß nur noch eine ganz geringe Badbewegung auftritt.

Um nun diese Strömung vollständig zu beseitigen, wurde im Ofenherd zwischen beiden Rinnenmündungen eine nicht leitende Trennungsmauer *f* errichtet, wie Fig. 4 zeigt. Nunmehr war der gesamte Strom gezwungen, durch den Kupferbalken hindurchzutreten. Beim Einschalten des Stromes zeigte sich, daß die Sprudel überhaupt nicht mehr auftreten.

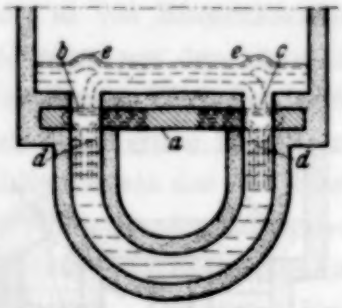


Fig. 3. Induktionsofen, bei dem vor den Kanalmündungen ein beiderseits durchbohrter Kupferbalken eingebettet ist, der die Badbewegung wesentlich herabsetzt.

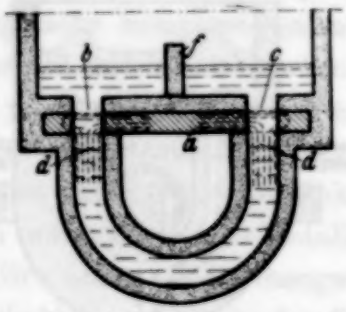


Fig. 4. Der gleiche Ofen nach Fig. 3, nur daß im Herd noch eine Trennwand eingebaut wurde, die jede Badströmung verhindert.

Die Badoberfläche war vollständig glatt. Sie zeigte auch nicht die geringsten Andeutungen einer Bewegung, die beim Vorhandensein der hypothetischen ein- und auswärts gerichteten Strömung unbedingt infolge der lebendigen Kraft dieser Strömung hätte auftreten müssen.

Auch ohne Benutzung einer starren Heizrinne, eines Kurzschlußleiters oder einer Trennungswand im Herdraum kann die Badbewegung über den Rinnenmündungen fast gänzlich zum Verschwinden gebracht werden, wenn der Herdraum eine betriebsmäßige Füllung mit flüssigem Metall besitzt, die mit der Wärmewirkung bzw. den elektrothermischen Verhältnissen des Rinnenmetalles in Einklang gebracht wird. Oder die Sprudel sind kaum noch sichtbar bei der Menge des von dem Schmelzraum bestimmungsgemäß aufzunehmenden und auf dem Schmelzrohrinhalt lastenden Schmelzgutes. In diesem Falle finden die Stromlinien infolge der größeren Höhe der Flüssigkeitsmasse im Herdraum einen viel größeren bequemeren Abflußquerschnitt, und es ist insbesondere nicht notwendig, daß sich die Stromlinien zwischen den beiden Linien *a* und *b* der Fig. 2 stark streuen. Die Stromlinien nehmen vielmehr einen gut verteilten Weg

ein, in welchem Falle die Streuung bzw. die Stromliniendivergenz wesentlich geringer und damit auch der Stromliniendivergenzeffekt praktisch Null wird. Nach den bisherigen Erfahrungen kann eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Rinnen- und Herdmetall herbeigeführt werden, um unerwünschte Badbewegungen zu vermeiden. Allerdings ist auf die wesentlich voneinander abweichenden elektrischen Leitwerte, sowie auf die mehr oder weniger große Trägheit der Metalle und Legierungen im flüssigen Zustand Rücksicht zu nehmen. Hier wurde bisher mit theoretischen Erörterungen nichts, dagegen mit praktischen Versuchen alles erreicht.

Im übrigen sei noch auf eine Einrichtung[1]) hingewiesen, bei der die Badbewegung über den Kanalöffnungen eines Induktionsofens durch Eintauchen eines überbrückten, stromleitenden Steges stark beeinflußt wird. Dieser Steg bietet den Stromlinien infolge der geringen Spannung und des hohen elektrischen Leitwiderstandes, den das heiße Metall besitzt, einen bequemeren Weg, so daß hierdurch der Weg der Stromlinien verändert und beeinflußt und damit die Wirbelbildung verändert werden kann. Je nachdem der Steg höher oder tiefer in den Herdraum eingesenkt wird, ergibt sich diese Veränderung des Stromlinienweges, und es ist daher vorteilhaft, den Steg heb- und senkbar und gegebenenfalls auch seitlich verschiebbar zu machen.

5. Hat die Badbewegung auf das Schmelzen von Leichtmetallen Einfluß? Sofern die Bewegung so stark ausgeübt wird, wie z. B. bei Messing im Induktionsofen, dann ja! Denn selbst dabei konnte ich wiederholt einen unnötig hohen Metallabbrand feststellen, der augenblicklich nachließ, als ich andere Strom- bzw. Rinnenverhältnisse wählte. Warum sollte das bei einem Induktionsofen für Aluminium anders sein? Man muß nur dafür sorgen, daß die Metallhaut auf dem Bad nicht abreißt, oder Bewegung hervorruft, die die Badoberfläche nur unnötig vergrößert. Diese muß sogar recht klein gehalten werden und mit dem Herdinhalt in einem bestimmten Verhältnis stehen. Sobald alle Voraussetzungen erfüllt sind, liefert der Induktionsofen einen tadellosen, gasfreien Guß. Denn selbst reinstes Hüttenaluminium (99,8%), einwandfrei vergossen, ergab saubere Platten, die ausgewalzt vollkommen blasenfreie und spiegelglatte Bleche lieferten.

Bei Aluminiumlegierungen ist eine bestimmte Badbewegung nicht nur unschädlich, sondern günstig. Wann allerdings die Bewegung einsetzen darf, wie stark dieselbe sein kann und wann damit aufgehört werden muß,

[1]) D. R. P. Nr. 519344, E. Fr. Russ, Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Metallen.

darüber sind im Augenblick noch keine bestimmten Regeln zu geben möglich, da diese von der Beschaffenheit des Einsatzes, Zusammensetzung der Legierung, Schmelz- und Abstichtemperatur, Ofengröße, Ofenleistung bzw. Schmelzdauer u. dgl. abhängig sind.

Umfangreiche Schmelzversuche haben einen einwandfreien dichten Guß ergeben. Die Schmelzungen wurden durchgeführt mit Barren, Spänen, Blech- und Folienabfällen, Aluminiumkrätze und verschiedenen Legierungen. Zur Prüfung der Gußproben auf den Gasgehalt wurden diese während des Erstarrungsvorgangs unter einer evakuierten Glasglocke beobachtet. Die Badtemperatur wurde durchschnittlich nicht höher als 750° C gewählt, so daß die Gießtemperatur im Gießtiegel 700 bis 720° C betrug. Obwohl das Aluminium sofort nach dem Einschmelzen vergossen wurde, zeigten die Gußproben einen dichten, gasfreien Guß. Ein längeres Abstehen der Schmelze war ohne besonderen Einfluß, was im Gegensatz steht zu der bisherigen Anschauung bzw. Erfahrung mit anderen Öfen, soweit diese in den Leichtmetallgießereien benutzt werden. Auch konnte man an weichgeglühten Blechen, die aus Aluminium hergestellt waren, das im Induktionsofen geschmolzen wurde, keine Gasaufnahme erkennen.

Weiterhin haben die Schmelzversuche ergeben, daß der Metallabbrand im Induktionsofen besonders gering ist. Das dürfte ein weiterer Beweis dafür sein, daß einerseits die Badbewegung so gering ist, daß sie auf die Schmelze keinen Einfluß hat, und andererseits, daß das Metall selbst nicht wie bei anderen elektrischen widerstandsbeheizten Öfen durch Strahlung, sondern ohne diese durch Leitung, also in sich, erhitzt wird. Selbst das Umschmelzen von Spänen, Folien und sperrigem Einsatz ergab auffällig niedrige Abbrandziffern. Diese liegen bei Aluminium je nach Einsatz unter 1%, bei Aluminiumlegierungen, wie z. B. Silumin, unter 0,4%.

Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen.

Von **A. Huber** in Freiburg (Schweiz).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1934.)

Ableitung einer Beziehung zwischen zwei Verteilungsfunktionen, die eine direkte Vergleichung der von v. Göler und Sachs entwickelten Theorie der Kristallisation mit der Beobachtung ermöglicht.

In einer Arbeit mit derselben Überschrift[1]) entwickelten v. Göler und Sachs auf Grund der Tammannschen Annahmen eine Theorie des Kristallisationsvorganges, deren Folgerungen mit den von Tammann und Crone gemachten Beobachtungen[2]) zwar nicht direkt vergleichbar sind, die aber immerhin in Widerspruch zu stehen scheinen mit der von Tammann und Crone festgestellten geringen Zahl kleiner Kristalle. Auf Veranlassung von Herrn E. Schmid (Freiburg) führte ich die Untersuchungen von v. Göler und Sachs in der Richtung weiter aus, daß eine direkte Vergleichung mit Beobachtungen möglich wird. Dazu muß aus der von v. Göler und Sachs gefundenen *räumlichen* Verteilungsfunktion der Kristallkörner, wobei etwa ihr Durchmesser als Merkmal genommen werden soll, die Verteilungsfunktion ihrer Schnittflächen mit einer festen Ebene abgeleitet werden, wobei als Merkmal der Schnittflächen ihr Inhalt gewählt wird. Dieselbe Aufgabe wurde in etwas anderer Form schon in TC. gestellt, da jedoch dort ein Lösungsversuch nur kurz angedeutet und durch einige Irrtümer entstellt ist, soll hier eine strengere Darstellung versucht werden, wobei die Kristallkörner *kugelförmig* angenommen werden.

Eine große Anzahl verschieden großer Kugeln sei *regellos* im Raume verteilt. Bezeichnet man also mit r den Radius einer Kugel, mit g den Inhalt eines beliebigen Raumteiles $\mathfrak{G}$ und mit $n(r)$ die Anzahl der Kugeln, deren Radien dem Intervall $(r, r + \mathrm{d}r)$ angehören und deren Mittelpunkte im Innern oder auf dem Rande von $\mathfrak{G}$ liegen, so soll die Forderung der Regellosigkeit besagen, daß $n(r)$ außer natürlich von r nur von g, aber nicht von der besonderen Gestalt und Lage von $\mathfrak{G}$ innerhalb des von Kugeln erfüllten Raumes abhängt. Der Quotient

$$\frac{n(r)}{g} = N(r)$$

[1]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **77**, 281–286, 1932; zitiert als GS. — [2]) G. Tammann u. W. Crone, ZS. f. anorg. Chem. **187**, 289–312, 1930; zitiert als TC.

ist dann auch von g unabhängig und heißt die *relative Häufigkeit* der Kugeln, deren Radien zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ liegen, oder kurz die *Verteilungsfunktion* der Kugeln im Raume[1]).

Wir denken uns nun in diesem von den Kugeln erfüllten Raume einen zylindrischen Bereich mit genügend großem Querschnitt q abgegrenzt und schneiden alle Kugeln, deren Mittelpunkte in diesem Bereiche liegen, mit einer auf die Erzeugenden dieses Zylinders senkrechten Ebene σ. Es sei ϱ der Radius des Schnittkreises einer Kugel mit dieser Ebene σ und $v(\varrho)$ die Verteilungsfunktion jener Schnittkreise, so daß also $q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho$ die Anzahl der Schnittkreise ist, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen. Es ist klar, daß wegen der regellosen Verteilung der Kugeln im Raume $v(\varrho)$ weder von der Wahl des Zylinders, noch von der Wahl der Ebene σ abhängen darf.

Die Aufgabe, deren Lösung in den folgenden Zeilen versucht werden soll, kann nun folgendermaßen formuliert werden: Welche Beziehung besteht zwischen der durch Beobachtung feststellbaren Verteilungsfunktion $v(\varrho)$ der Schnittkreise in einer Ebene σ und der Verteilungsfunktion $N(r)$ der Kugeln im Raume?

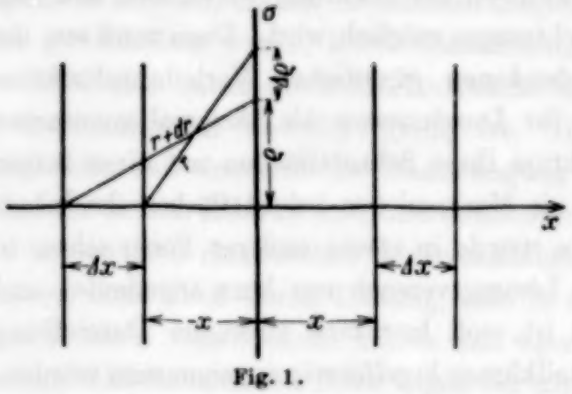


Fig. 1.

Es sei Δx die Dicke jener beiden zur Ebene σ parallelen und bezüglich σ symmetrischen Schichten, in denen sich die Mittelpunkte jener Kugeln befinden, deren Radien zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ liegen und die σ nach Kreisen schneiden, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen. Aus der Fig. 1 folgt sofort, daß

$$\Delta x = \sqrt{(r + \mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2}.$$

Für die Anzahl der in Frage stehenden Kugeln erhält man also

$$2q \cdot \Delta x \cdot N(r) \cdot \mathrm{d}r = 2q \cdot N(r) \cdot \left[\sqrt{(r + \mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2}\right] \mathrm{d}r.$$

[1]) Durch die in TC., S. 290 ausgesprochene Behauptung, die Abstände der Kugelmittelpunkte von einer schneidenden Ebene folgen dem Gaußschen Gesetz, wird jedoch die früher geforderte Regellosigkeit wieder teilweise aufgehoben.

Die Anzahl $q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho$ der Schnittkreise, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen, ergibt sich nun durch Summation nach r von $r = \varrho$ bis $r = r_m$, wenn r_m den größten Kugelradius bedeutet:

$$q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho = 2q \sum_{r=\varrho}^{r=r_m} N(r) \cdot \Delta x \cdot \mathrm{d}r$$

$$= 2q \cdot \int_{\varrho}^{r_m} N(r) \cdot \left[\sqrt{(r + \mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho - \Delta\varrho)^2}\right] \mathrm{d}r,$$

oder da $\mathrm{d}r$ neben r vernachlässigt und

$$\sqrt{r^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2} = \frac{\varrho \cdot \Delta\varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}$$

gesetzt werden kann, nach Unterdrückung des Faktors $q \cdot \Delta\varrho$:

$$v(\varrho) = 2\varrho \int_{\varrho}^{r_m} \frac{N(r)\,\mathrm{d}r}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}. \tag{1}$$

Um den Vergleich mit den in TC. gegebenen Kurven direkt ausführen zu können, müssen wir als Merkmal der Schnittkreise an Stelle des Radius ϱ ihren Flächeninhalt f einführen. Die entsprechende Verteilungsfunktion $V(f)$ läßt sich sofort aus (1) gewinnen, wenn man beachtet, daß wegen $f = \pi\varrho^2$ der folgende Zusammenhang zwischen V und v besteht:

$$v(\varrho) = 2\pi\varrho \cdot V(f).$$

Es ergibt sich somit aus (1):

$$V(f) = \frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{f/\pi}}^{\sqrt{f_m/\pi}} \frac{N(r)\,\mathrm{d}r}{\sqrt{r^2 - \frac{f}{\pi}}}, \tag{2}$$

wobei $f_m = \pi r_m^2$ den größten Inhalt eines Schnittes bedeutet.

Aus dieser Darstellung lassen sich sofort einige allgemeine Eigenschaften der Funktion $V(f)$ ablesen. Wenn nämlich $N(r)$ beschränkt ist, dann hat man offenbar $V(f_m) = 0$. Wenn außerdem $N(r)$ für $r = 0$ von angebbarer Ordnung verschwindet, dann existiert das Integral auch für $f = 0$, und man sieht daraus, daß $V(0)$ einen endlichen Wert haben muß. Diese Voraussetzungen sind für die von v. Göler und Sachs gefundene Ver-

teilungsfunktion[1]) erfüllt, die bei kurgelförmigen Kristallen die folgende Form hat:

$$N(r) = \frac{\pi^4}{192\, r_m^4} \operatorname{Col} \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{r}{r_m}\right) \cos \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{r}{r_m}\right).$$

Da sich für diesen Ausdruck von $N(r)$ das Integral in (2) nicht in geschlossener Form durch bekannte Funktionen darstellen läßt, wurde es für $f = 0, \varkappa f_m$ ($\varkappa = 0, 1, 2, \ldots 10$) numerisch ausgewertet und so die folgenden Werte für $V(0, \varkappa f_m)$ gefunden.

f/f_m	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$a \cdot V(0, \varkappa f_m)$ . . .	2,40	1,64	1,38	1,19	1,03	0,88	0,74	0,61	0,48	0,33	0,00

Dabei ist $a = 192\, r_m^4/\pi^3$. Noch deutlicher als diese Tabelle zeigt die nachstehende graphische Darstellung die Abweichung dieser theoretischen Verteilungsfunktion von den von Tammann und Crone bei Aluminium und Cadmium beobachteten Verteilungsfunktionen[2]). Statt der beiden in TC. angegebenen Kurven ist in der Fig. 2 nur eine aus ihnen abgeleitete „mittlere" Kurve neben der voll ausgezogenen theoretischen Kurve strichliert so eingezeichnet, daß beide die gleiche Fläche begrenzen. Da nicht gut angenommen werden kann, daß beinahe alle kleinen Schnittflächen der Beobachtung entgangen sein sollten, so läßt sich der in Erscheinung getretene krasse Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung nur durch eine Abänderung der Grundannahmen oder eine etwas weniger summarische theoretische Entwicklung oder beides zugleich beheben.

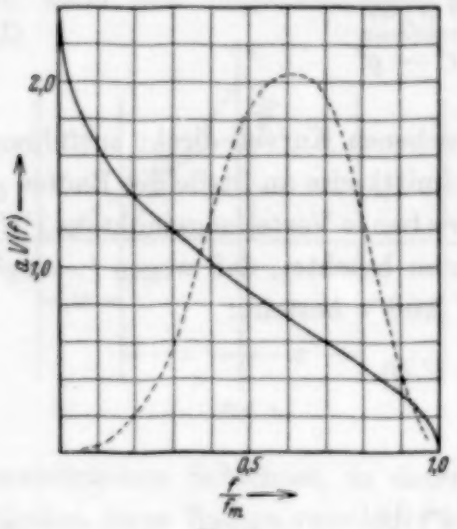


Fig. 2.

Zusammenfassung. Unter der Annahme kugelförmiger Kristalle wird der von v. Göler und Sachs bereits angedeutete Widerspruch ihrer auf den Tammannschen Annahmen beruhenden Theorie der Kristallisation mit den von Tammann und Crone gemachten Beobachtungen streng nachgewiesen.

[1]) GS., S. 283, Gleichung (10). — [2]) TC., S. 292.

Zusatz. Die Überlegungen, die schließlich die Gleichungen (1) bzw. (2) geliefert haben, sind besonders einfach, wenn man annimmt, daß die Kugeln alle denselben Radius r haben. Bedeutet nämlich c die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Kugeln, dann hat man mit denselben Bezeichnungen wie oben offenbar:

$$2c \cdot \Delta x = v(\varrho) \cdot \Delta \varrho.$$

Da wieder

$$\Delta x = \sqrt{r^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2} = \frac{\varrho \cdot \Delta \varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}},$$

so wird:

$$v(\varrho) = \frac{2c\varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}; \quad 0 \leqq \varrho \leqq r.$$

Entsprechend wie früher erhält man daraus wieder:

$$V(f) = \frac{c}{\pi \sqrt{r^2 - \frac{f}{\pi}}}.$$

Ergänzung zur Arbeit: Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom [1]).

Von **H. Jensen** in Hamburg.

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

In der genannten Arbeit wurde gezeigt, wie man in anschaulicher Weise [2]) zu einer Erweiterung der Thomas-Fermi-Gleichung gelangen kann, die dem Austauschphänomen Rechnung trägt. Die Energie des Atoms konnte dargestellt werden durch [vgl. l. c., Gleichungen (1a) bis (1c)]:

$$E = \int d\tau \left\{ -(\psi + \tfrac{1}{2}\varphi)\, n e + \varkappa_K n^{5/3} - \varkappa_A n^{4/3} \right\}; \tag{1}$$

$n(r)$ ist die Teilchendichte, $\varkappa_K$ und $\varkappa_A$ sind universelle Konstanten, ψ ist das vom Kern, φ das von der Elektronenwolke erzeugte Potential.

$$\varphi(r) = -\int \frac{n(r') \cdot e}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, \mathrm{d}\tau'. \tag{1a}$$

Bei der Variation von E, unter Berücksichtigung der Normierung:

$$\int n\, \mathrm{d}\tau = N = \text{Zahl der Elektronen}, \tag{2}$$

ergibt sich (vgl. l. c., § 1) die modifizierte Thomas-Fermi-Gleichung

$$-(V - \mu)\, e + \tfrac{5}{3} \varkappa_K n^{2/3} - \tfrac{4}{3} \varkappa_A n^{1/3} = 0, \tag{3}$$

μ ist ein Lagrangescher Multiplikator, der so gewählt werden muß, daß die Normierung (2) erfüllt ist. V ist zur Abkürzung für das Gesamtpotential $\psi + \varphi$ geschrieben.

Die augenfälligste Folgerung aus (3) ist [vgl. l. c., § 2], daß sich — infolge des Austauschgliedes — für das Fermi-Atom ein endlicher Radius ergibt und daß die Ladungsdichte am Atomrand nicht Null wird [3]). Die

---

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934, weiterhin als l. c. zitiert. Folgende Druckfehler sind darin richtigzustellen: Gleichung (1c), letzter Ausdruck, soll heißen $\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}$ statt $\left(\frac{2}{8\pi}\right)^{1/3}$; Seite 717 oben, vierte Zeile, soll stehen $\varkappa_A/2\varkappa_K$ statt $\varkappa_K/2\varkappa_A$. — [2]) Im Anschluß an eine Methode, die zuerst von J. Frenkel benutzt, ZS. f. Phys. **50**, 234, 1928, und von W. Lenz sorgfältig diskutiert ist, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932. — [3]) Das plötzliche Abbrechen der Ladungsverteilung bei einem endlichen Radius liegt natürlich im Näherungscharakter des Fermischen Atommodells begründet und hat keine unmittelbare physikalische Bedeutung; jedoch ist zu erwarten, daß die durch (3) und (3a) bestimmte Dichteverteilung den wirklichen Ladungsverlauf besser annähert als das Fermi-Atom ohne Austausch, in dem bekanntlich die Ladungsdichte in größerer Entfernung vom Kern viel zu groß ist.

Integrale in (1) und (2) sind daher nur bis zu einem endlichen Radius $r = a$ zu erstrecken, und (3) ist zu ergänzen durch

$$n(r) = 0 \quad \text{für } r > a. \tag{3a}$$

Jedoch fehlte in l. c. die explizite Angabe des Verfahrens, nach dem sich der Radius des Atoms aus der Minimumsforderung für die Energie berechnen läßt; dies soll hier nachgetragen werden. Man gewinnt die erforderliche zusätzliche Randbedingung, wenn man beim Aufsuchen des Energieminimums in (1) nicht nur die Dichte $n(r)$, sondern auch den Atomradius, d. h. die obere Grenze des Integrals variiert.

Der Lagrangesche Faktor μ in (3) ist nämlich nur dann durch die Normierung festgelegt, wenn der Grenzradius a vorgegeben ist, d. h. μ und damit auch die Lösungen von (3) sind abhängig vom zunächst unbestimmten Radius a. Wenn wir diese von a abhängigen Lösungen in das Integral (1) eintragen, so erhalten wir die Energie als Funktion von a. Wir können deshalb a aus der Gleichung $\mathrm{d}E/\mathrm{d}a = 0$ bestimmen. Die Ableitung von E nach a läßt sich leicht angeben; wegen $\mathrm{d}\tau = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$ finden wir:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}a} = 4\pi a^2\left[-(\psi+\tfrac{1}{2}\varphi)\,ne + \varkappa_K n^{5/3} - \varkappa_A n^{4/3}\right]_{r=a}$$
$$+ \int_0^a 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\left\{\frac{\partial n}{\partial a}\left[-(\psi+\tfrac{1}{2}\varphi)e + \tfrac{5}{3}\varkappa_K n^{2/3} - \tfrac{4}{3}\varkappa_A n^{1/3}\right] - \frac{1}{2}ne\frac{\partial\varphi}{\partial a}\right\} = 0. \tag{4}$$

Diesen Ausdruck können wir sehr vereinfachen, wenn wir den letzten Term in (4) umformen. Aus (1a) folgt nämlich:

$$\frac{\partial\varphi(r)}{\partial a} = -\oint_{r'=a}\mathrm{d}O'\,\frac{e\cdot n(r')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} - \int_{r'=0}^{a} e\,\frac{\partial n(r')}{\partial a}\,\frac{\mathrm{d}\tau'}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{4a}$$

Das erste Integral ist über die Oberfläche $r' = a$ zu erstrecken, es ergibt sich bei der Differentiation von φ nach der Grenze. Aus (4a) folgt, wie man durch Vertauschung der Reihenfolge der Integrationen nachweist,

$$\int_{r=0}^{a}\mathrm{d}\tau\cdot ne\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial a} = 4\pi a^2\cdot[ne\,\varphi]_{r=a} + \int_{r=0}^{a}\mathrm{d}\tau\cdot\varphi e\cdot\frac{\partial n}{\partial a}. \tag{4b}$$

Wenn wir (4b) in (4) einsetzen und die Gleichung (3) berücksichtigen[1]), so erhalten wir:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}a} = 4\pi a^2\left[-V\cdot ne + \varkappa_K n^{5/3} - \varkappa_A n^{4/3}\right]_{r=a} - \mu e\cdot\int_0^a\frac{\partial n}{\partial a}\,\mathrm{d}\tau = 0. \tag{4c}$$

[1]) $n(r)$ sollte voraussetzungsgemäß eine Lösung von (3) sein.

Das letzte Integral in (4c) können wir schließlich noch berechnen, wenn wir die Normierungsgleichung (2), die identisch in a gilt, nach a differenzieren

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}a} = 4\pi a^2 \cdot n\Big|_{r=a} + \int_0^a \frac{\partial n}{\partial a}\,\mathrm{d}\tau = 0,$$

setzen wir dies in (4c) ein, so ergibt sich der einfache Ausdruck [1])

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}a} = 4\pi a^2 \left[-(V-\mu)\,n e + \varkappa_K n^{5/3} - \varkappa_A n^{4/3}\right]_{r=a} = 0. \qquad (4\mathrm{d})$$

Zuletzt können wir noch (4d) mit Hilfe von (3) in eine Bedingungsgleichung für die Dichte am Atomrand $[n(r)]_{r=a} = n_{\text{Rand}}$ umschreiben:

$$n_{\text{Rand}} \cdot \left[2\varkappa_K n_{\text{Rand}}^{2/3} - \varkappa_A n_{\text{Rand}}^{1/3}\right] = 0,$$

oder da n_{Rand} nicht verschwindet (vgl. l. c., § 2):

$$n_{\text{Rand}}^{1/3} = \frac{\varkappa_A}{2\varkappa_K} = \frac{1}{7{,}77\,a_H}. \qquad (5)$$

Durch diese Randbedingung ist die Ladungsverteilung im modifizierten Fermi-Atom und der Radius a des Atomrandes eindeutig festgelegt. Der Wert von a läßt sich jedoch erst nach der numerischen Integration von (3) ermitteln (vgl. unten).

Die Gleichung (5) enthält zugleich eine Begründung der von verschiedenen Autoren [2]) zusätzlich zur Fermi-Gleichung gemachten Annahme, daß im Fermischen Ion die Dichte am Rand Null ist, solange vom Austausch abgesehen wird; da dann nämlich $\varkappa_A = 0$ zu setzen ist, geht (5) über in $n_{\text{Rand}} = 0$.

Die möglichen Lösungen von (3) sind von Brillouin [3]) ausführlich diskutiert worden; da jedoch bei Brillouins Art der Herleitung von (3) die erforderliche Randbedingung (5) nicht zu erhalten ist, mußte Brillouin eine besondere Annahme machen, um aus den möglichen Lösungen von (3) eine bestimmte als Repräsentanten der Fermi-Verteilung herauszuheben. Brillouin knüpft an eine mögliche Deutung der Konstanten μ in Gleichung (3) an. Ersetzt man in (3) die Dichte n durch den größtmöglichen

---

[1]) Die Gleichung (4d) zusammen mit (3) kann man natürlich auch erhalten, wenn man in (1) von vornherein $n(r)$ und a gleichzeitig variiert unter Berücksichtigung von (2), anstatt, wie es oben der Übersichtlichkeit halber geschehen ist, n und a nacheinander zu variieren. — [2]) E. Fermi, Leipziger Vorträge 1928, A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932; E. Guth u. R. Peierls, Phys. Rev. **37**, 217, 1931. — [3]) L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **5**, 185, 1934.

Impuls P, den ein Elektron gemäß dem Pauli-Prinzip haben kann, wenn die Dichte n herrscht [1]), so ergibt sich

$$-\mu e = -Ve + \frac{P^2}{2m} - P \cdot \frac{2e}{h}.$$

Man kann das letzte Glied als „Austauschenergie des Elektrons vom größten Impuls mit den übrigen Elektronen" deuten, dann stellt die Größe $-\mu e$ die gesamte Energie des hervorgehobenen Elektrons dar, sie ist unabhängig von r.

Anstatt nun, wie wir es oben getan haben, unter den möglichen Lösungen von (3) das Fermi-Atom durch die Bedingung zu charakterisieren, daß die Energie des *ganzen Atoms* ein Minimum annimmt, definiert Brillouin die Ladungsverteilung als die „stabilste", bei der die Energie des *hervorgehobenen Elektrons* möglichst klein wird [2]). Diese Brillouinsche Annahme führt zu etwas anderen Elektronenverteilungen als die Bedingung (5), z. B. wird nach Brillouin beim neutralen Atom und positiven Ion die Dichte am Rand etwas geringer als nach (5), nämlich

$$n^{1/3} = 0{,}40 \cdot \varkappa_A/\varkappa_K = (9{,}70\, a_H)^{-1} \quad [3]).$$

Schließlich folgt aus (3) in Verbindung mit (5), daß — ebenso wie bei Brillouins Behandlung des Problems — auch negative Ionen im Rahmen des statistischen Modells stabil sein können. In der Nähe des Ionenrandes ist jedoch die Ladungsverteilung bei Brillouin erheblich anders als nach (5).

Auf die Details des Ladungsverlaufs, die Größe der Atomradien und die Werte der Ionisierungsspannung bzw. Elektronenaffinität, die sich aus (1), (3) und (5) ergeben, möchte ich jedoch bei späterer Gelegenheit zurückkommen, wenn die numerischen Lösungen von (3), die zur Zeit im hiesigen Institut berechnet werden, vorliegen.

Hamburg, Institut für theoretische Physik, November 1934.

---

[1]) Vgl. z. B. l. c., Gleichung (5) und folgende. — [2]) L. Brillouin, l. c., § 3, vierter Absatz. — [3]) Es ist zu beachten, daß für Dichten, für die $n^{1/3} < (8{,}76\, a_H)^{-1}$ ist, die Elektronenspine infolge der Austauschwechselwirkung umklappen würden [vgl. z. B. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, Gleichung (27, 14)]. Dadurch würden die Ausdrücke für die kinetische und die Austauschenergie, die der Herleitung von (3) zugrunde liegen, sich ändern. Das Brillouinsche Resultat ist also in gewissem Sinne inkohärent mit seinem Ausgangspunkt. Vgl. jedoch die Fußnote [3]) auf der ersten Seite, außerdem Bethe, S. 486 oben und l. c., S. 717 oben.

Bemerkung zur Arbeit von Herrn G. Steensholt: „Über die Stabilität der Ionengitter“ [1]).

Von **H. Jensen** in Hamburg.

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

In der genannten Arbeit versucht Herr Steensholt die Frage zu entscheiden, ob für das RbBr-Gitter der Steinsalztyp oder der Cäsiumchloridtypus der stabilere sei, wobei er sich auf meine Berechnung der Gitterenergie des RbBr auf Grund des Fermischen Atommodells [2]) stützt, in der vorausgesetzt war, daß außer der Coulombschen Energie der Ionenladungen nur die Wechselwirkungsenergie von unmittelbar benachbarten Ionen zu berücksichtigen sei. Die in l. c. gegebene Begründung für diese Voraussetzung ist jedoch nur für den — in l. c. allein diskutierten — Fall des Steinsalztyps stichhaltig, wo der kleinste Abstand ungleichartiger Nachbarn erheblich geringer ist, als der von gleichartigen Nachbarn [3]), so daß die Ladungswolken von gleichartigen Ionen sich, wegen ihres exponentiellen Abfalls, praktisch nicht mehr überdecken. Für den CsCl-Typ dagegen sind die fraglichen Abstände fast gleich [4]), so daß hier die Wechselwirkungsenergie gleichartiger Ionen noch einen beträchtlichen Beitrag zur Gitterenergie liefert. Die Überlegungen von Herrn Steensholt stellen daher wohl eine ungerechtfertigte Extrapolation des in l. c. benutzten Verfahrens dar. Die Frage nach der größeren Stabilität des einen oder anderen Typus dürfte vielmehr erst bei der Berücksichtigung der van der Waalsschen Kräfte zu entscheiden sein [5]).

Hamburg, Institut für theoretische Physik, November 1934.

---

[1]) Gunnar Steensholt, ZS. f. Phys. **91**, 765, 1934. — [2]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932. — [3]) Die Abstände verhalten sich wie 1 : 1,412. — [4]) Das Abstandsverhältnis ist in diesem Falle 1 : 1,154. — [5]) Vgl. M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, § 5, 1932.

Das relative Reflexionsvermögen einiger Röntgenspektrometerkristalle.

Von **A. Faessler** und **G. Küpferle** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 3. Dezember 1934.)

Es wird das relative Reflexionsvermögen von Zinkblende, Steinsalz, Kalkspat, Flußspat, Wismut, Quarz, Gips, Beryll, Glimmer und Zucker bei drei Wellenlängen ($\lambda = 560$ X-E., $\lambda = 1932$ X-E. und $\lambda = 4150$ X-E.) bestimmt.

Einleitung.

Eine systematische Untersuchung des Reflexionsvermögens der wichtigsten Kristallgitter für Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen liegt bis jetzt noch nicht vor. Zwar ist das absolute Reflexionsvermögen von Kristallen für Röntgenstrahlen häufig untersucht worden. Derartige Messungen[1]) sind meistens entweder an Steinsalz oder an Kalkspat ausgeführt, wobei die experimentellen Ergebnisse mit den Aussagen der Darwin-Ewaldschen Theorie der Reflexion idealer Kristalle verglichen werden. Für die Röntgenspektroskopie wäre jedoch eine umfassendere Untersuchung des Reflexionsvermögens aller häufiger gebrauchten Spektrometerkristalle bei verschiedenen Wellenlängen aus folgendem Grunde wünschenswert: bei zahlreichen röntgenspektroskopischen Arbeiten ergibt sich die Aufgabe, sehr schwache Linien, oder Linien von in geringer Konzentration vorliegenden Elementen nachzuweisen. Dabei sind häufig recht lange Belichtungszeiten aufzuwenden, die sich u. a. dadurch abkürzen lassen, daß man als Gitter denjenigen Kristall wählt, der in dem betreffenden Wellenlängengebiet das günstigste Reflexionsvermögen besitzt. Wir geben daher im folgenden einige Relativmessungen des Reflexionsvermögens wieder, die wir im Verlauf einiger Versuche, die Empfindlichkeit der röntgenspektroskopischen Analysenmethode zu steigern, ausgeführt haben. Die Messungen wurden durchgeführt für die üblichen Spektrometerkristalle, sowie für einige weitere in guten Exemplaren zugängliche Kristalle, und zwar mit drei verschiedenen Wellenlängen des spektroskopisch wichtigsten Gebietes.

---

[1]) Vgl. z. B. W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 309, 1921; B. Davis u. W. H. Stempel, Phys. Rev. **17**, 608, 1921; B. Davis u. H. M. Terrill, Phil. Mag. **45**, 463, 1923; S. K. Allison, Phys. Rev. **40**, 1032, 1932; L. G. Parratt, ebenda **41**, 561, 1932.

Apparatur.

Der bei den folgenden Untersuchungen verwendete Spektrograph war ein Vakuumspektrograph nach Siegbahn. Der Abstand Spalt—Kristall betrug 168 mm. Die Röntgenröhre konnte als Primär- und als Sekundärröhre verwendet werden. Sie wurde mit mechanisch gleichgerichtetem Wechselstrom betrieben.

Der Kristallhalter war für den Vergleich verschiedener Kristalle besonders geeignet. Er erlaubte ein schnelles Auswechseln des Kristalls ohne jedesmalige Neujustierung. Der mit dem Kristallkonus fest verbundene Kristallhalter trägt drei Stellschrauben, die in der üblichen Weise derart einjustiert werden, daß die durch sie bestimmte Ebene in der Drehachse des Kristallkonus liegt. Der Kristall wird in einen etwa 5 mm dicken Messingrahmen so eingekittet, daß die reflektierende Fläche mit der planen Vorderfläche des Messingrahmens in eine Ebene fällt. Dieser Messingrahmen, in den Kristallhalter eingesetzt, wird von einer Feder gegen die drei Stellschrauben angepreßt; damit befindet sich der Kristall in der richtigen Stellung.

Da die zu untersuchenden Kristalle von verschiedener Größe waren, mußte dafür gesorgt werden, daß die Aufnahmen unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen wurden. Der Öffnungswinkel wurde durch eine Blende zwischen Spalt und Kristall so bemessen, daß das Röntgenstrahlenbündel auch für den kleinsten in Frage kommenden Glanzwinkel nicht seitlich an dem Kristall vorbeitreten konnte. Ferner mußte dafür Sorge getragen werden, daß die Höhe der reflektierenden Kristallfläche für alle Kristalle dieselbe war. Dies wurde dadurch erreicht, daß vor dem Kristall ein Kupferrahmen angebracht wurde, der den Kristall in seiner Längsausdehnung freiließ, während er ihn oben und unten symmetrisch zum Strahl abdeckte. Die Höhe der reflektierenden Kristallfläche wurde auf 7 mm beschränkt, da der kleinste zu untersuchende Kristall etwa 8 mm hoch war.

Tabelle 1.

Kristall	Fläche	Gitterkonstante in X-E.	Kristall	Fläche	Gitterkonstante in X-E.
Zinkblende .	(110)	1917	Quarz . . .	(1010)	4 246
Steinsalz . .	(100)	2814	Gips . . .	(010)	7 585
Kalkspat . .	(100)	3029	Beryll . . .	(1010)	7 958
Flußspat . .	(100)	3150	Glimmer . .	(001)	9 942
Wismut . . .	(0001)	3945	Zucker . .	(100)	10 570

Durchführung der Versuche.

Die Kristalle, deren Reflexionsvermögen verglichen wurde, sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in dieser Tabelle sind auch die reflektierenden Ebenen und die Gitterkonstanten angegeben. Der Vergleich wurde mit drei verschiedenen Strahlungen durchgeführt, nämlich mit Ag $K\alpha$ ($\lambda = 560$ X-E.), Fe $K\alpha$ ($\lambda = 1932$ X-E.) und Ag $L\alpha$ ($\lambda = 4150$ X-E.).

Die Anregung der Fe K-Strahlung erfolgte mit Röntgenstrahlen, die Röhrenspannung betrug 44 kV, die Stromstärke 10 mA. Bei dieser Belastung wurden in etwa 10 Minuten gut photometrierbare Linien erhalten. Höhere Belastungen und damit kürzere Belichtungszeiten wurden vermieden, um die geringen Schwankungen von Spannung und Stromstärke auszugleichen. — Die Vergleiche mit Ag K- und Ag L-Strahlung wurden mit primären Röntgenstrahlen durchgeführt, da hier beim Arbeiten mit der Sekundärmethode zu lange Belichtungszeiten erforderlich gewesen wären, — bei der Silber-K-Strahlung wegen der geringen photographischen Wirksamkeit dieser harten Strahlung, bei der Ag L-Strahlung wegen der kleinen Fluoreszenzausbeute.

Der Vergleich zweier Kristalle geschah in der folgenden Weise: Zunächst wurde eine Aufnahme des α-Dubletts mit dem einen Kristall, z. B. Kalkspat, gemacht. Dann wurde der andere Kristall, etwa Zinkblende, für diese Wellenlänge eingestellt und das Dublett unter genau gleichen Bedingungen auf denselben Film aufgenommen. Auf diese Weise wurden Fehler durch verschiedene Entwicklungsverhältnisse ausgeschaltet. Zur Eliminierung von Kristallunregelmäßigkeiten wurde der Kristall um einen kleinen Winkelbetrag geschwenkt. Für jedes Kristallpaar wurden mindestens drei solcher Aufnahmen gemacht, und aus den Intensitätsverhältnissen der von den beiden Kristallen mehr oder weniger verschieden stark reflektierten α_1-Linien der Mittelwert gebildet. Als Filmmaterial wurde doppelseitig begossener Laue-Film verwendet. Entwickelt wurde mit Agfa-Röntgenrapid-Entwickler bei 18° C.

Die Intensitätsverhältnisse wurden mittels eines Koch-Goosschen Mikrophotometers bestimmt. Als Maß der Intensität einer Linie wurde die von der Photometerkurve begrenzte Fläche benutzt, die mit Hilfe eines Planimeters ausgemessen wurde.

Versuchsergebnisse.

a) Ag *K-Strahlung*, $\lambda = 560$ X-E. Es wurden für jede der drei Wellenlängen nur diejenigen Kristalle untersucht, deren Glanzwinkel zwischen den

Grenzen 1,6 und 43,2 Grad liegen. Mit Ag K-Strahlung wurden folgende Kristalle verglichen: Zinkblende[1]), Steinsalz, Quarz, Gips und Kalkspat. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Strahlung: Ag $K\alpha$, $\lambda = 560$ X-E.

Film Nr.	Bezeichnung der Kristalle	Intensitäts-verhältnisse
K 80	Zinkblende (Stück unpoliert)[2])-Kalkspat	0,8 : 1
K 82	Zinkblende (Stück poliert)-Zinkblende (Stück unpoliert)	1,4 : 1
K 84	Zinkblende (B II)-Zinkblende (Stück unpoliert) . . .	1,2 : 1
K 86	Zinkblende (B III)-Zinkblende (Stück unpoliert) . . .	1,4 : 1
K 88	Zinkblende (B I)-Zinkblende (Stück unpoliert)	1,2 : 1
K 90	Zinkblende (B IV)-Zinkblende (Stück unpoliert) . . .	0,7 : 1
K 72	Steinsalz (B)-Steinsalz (C)	0,9 : 1
K 73	Steinsalz (C)-Kalkspat	3,4 : 1
K 76	Quarz-Kalkspat	0,3 : 1
K 188	Gips-Kalkspat	0,5 : 1

Von Zinkblende standen sechs verschiedene Exemplare zur Verfügung, die sich zum Teil durch ihre Herkunft unterschieden. Während einer der Zinkblende-Kristalle ein geringeres Reflexionsvermögen aufwies als Kalkspat, erwiesen sich die übrigen dem Kalkspat mindestens gleichwertig. Die Linien, die mit Zinkblende erhalten werden, sind gleichmäßig und scharf, der kontinuierliche Untergrund ist etwas schwächer als bei Kalkspat. Zinkblende muß also als sehr geeigneter Kristall bezeichnet werden. Da sie zudem eine etwas größere Dispersion als Kalkspat gibt, wird sie nicht selten diesem vorzuziehen sein. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Flächen von Zinkblende im allgemeinen nicht so gut ausgebildet sind, daß bei längeren Belichtungszeiten mit feststehendem Kristall gearbeitet werden könnte.

Obgleich makroskopisch kaum ein Unterschied zwischen den verschiedenen Stücken festzustellen war, ergaben sich Unterschiede im Reflexionsvermögen bis zu etwa 50%. Ein polierter Zinkblendekristall reflektierte etwa um 30% besser als ein unpoliertes Stück. Mechanische Bearbeitung einer Kristalloberfläche bewirkt jedoch keineswegs immer eine Steigerung des Reflexionsvermögens. Als Beispiel für Verschlechterung des Reflexionsvermögens durch Oberflächenbearbeitung sei der Quarz erwähnt. Sein Reflexionsvermögen bei unbearbeiteter Fläche ist dreimal kleiner als

[1]) Auf die Vorteile von Zinkblende hat uns freundlicherweise Herr Prof. V. Dolejsek in Prag hingewiesen, dem wir auch für die leihweise Überlassung einiger Exemplare zu großem Dank verpflichtet sind. — [2]) Die in Klammern angefügten Bezeichnungen dienen zur Kennzeichnung verschiedener Exemplare ein und derselben Kristallart.

das von Kalkspat. Ein poliertes Stück reflektierte jedoch zehnmal schlechter als das unpolierte. Bei Versuchen an Quarz über den Einfluß der Oberflächenbedingungen auf die Intensität der reflektierten Strahlung fand Sakisaka[1]), daß die Intensität durch Abschleifen mit Schmirgel auf das 4—5-fache anstieg; durch nachfolgendes Ätzen mit Flußsäure ging die Intensität wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Bei Steinsalz erhielten Wagner und Kulenkampff[2]) durch starkes Abschleifen eine wesentliche Verminderung des Reflexionsvermögens. Durch sorgfältiges Polieren hingegen war eine Steigerung des Reflexionsvermögens weit über den anfänglichen Wert für die Spaltfläche hinaus möglich. Bragg konnte durch vorsichtiges Abschleifen bis zu sehr tief liegenden Schichten das Reflexionsvermögen von Steinsalz um mehr als 100% steigern. Im folgenden wurden bei allen Kristallen stets unbearbeitete Spaltebenen zur Reflexion verwendet.

Die Steinsalzkristalle hatten sämtlich im Vergleich mit dem Kalkspatkristall schlecht ausgebildete Flächen; ihre Unebenheiten waren so groß, daß bei Anpressen des Kristalls an eine planparallele Glasplatte keine Interferenzfarben auftraten. Trotzdem besitzen diese Steinsalzkristalle bei der verwendeten Wellenlänge ein 3,5mal so großes Reflexionsvermögen wie Kalkspat. Ohne Zweifel lassen sich Steinsalzexemplare finden, deren Reflexionsvermögen noch wesentlich höher ist. P. Kirkpatrick und P. A. Ross[3]), welche mit Hilfe eines Doppelkristallspektrometers das absolute Reflexionsvermögen für verschiedene Kristalle ermittelten, fanden für Steinsalz bei Ag *K*-Strahlung die achtfache Intensität, verglichen mit Kalkspat. Dieses außerordentlich günstige Resultat ist sicher darauf zurückzuführen, daß die Verfasser ungewöhnlich gute Kristallexemplare verwandten[4]).

Gips reflektiert in diesem Wellenlängenbereich etwa halb so stark wie Kalkspat.

b) Fe *K-Strahlung*, $\lambda = 1932$ X-E. Für die Kristallvergleiche bei Eisen-*K*-Strahlung wurde eine größere Anzahl von Kristallen zur Untersuchung herangezogen, während bei der kurzwelligen Ag *K*-Strahlung einige Kristalle wegen zu kleiner Glanzwinkel ausschieden.

---

[1]) Yoshitaro Sakisaka, Jap. Journ. Phys. **1**, 171, 1928. — [2]) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922. — [3]) P. Kirkpatrick u. P. A. Ross, Phys. Rev. **43**, 596, 1933. — [4]) In besserer Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen steht eine Angabe von H. Seemann, wonach Steinsalz (W $K\alpha$ $\lambda = 209$ X-E.) viermal besser reflektiert als Kalkspat; vgl. H. Seemann, Ann. d Phys. **6**, 30, 1930.

Es wurden mit Fe K-Strahlung folgende Kristalle verglichen: Zinkblende, Wismuteinkristall, Steinsalz, Kalkspat, Flußspat, Quarz, Gips, Beryll, Glimmer und Zucker. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie bei Ag K-Strahlung zeigt auch hier Steinsalz das beste Reflexionsvermögen. Jedoch ist es im Gebiet der Fe K-Strahlung nur noch doppelt so groß wie das des Kalkspats, während es bei Ag K-Strahlung 3,5mal größer war. Wagner und Kulenkampff[1]) erhielten für das Verhältnis von Steinsalz zu Kalkspat bei dieser Wellenlänge den Wert 2,4.

Tabelle 3. Strahlung: Fe $K\alpha$, $\lambda = 1932$ X-E.

Film Nr.	Bezeichnung der Kristalle	Intensitäts-verhältnisse
K 160	Zinkblende (B I)-Kalkspat	0,9 : 1
K 150	Wismut-Einkristall-Kalkspat II. Ordnung	0,4 : 1
K 23	Steinsalz (B) : Steinsalz (C)	0,9 : 1
K 25	Steinsalz (C) : Kalkspat (K)	1,7 : 1
K 39	Kalkspat (A) : Kalkspat (K)	0,7 : 1
K 157	Flußspat-Kalkspat (K)	0,9 : 1
K 28	Quarz : Kalkspat (K)	0,3 : 1
K 42	Gips (M) : Gips (K)	1,3 : 1
K 43	Gips (K) : Kalkspat (K)	0,5 : 1
K 158	Beryll-Kalkspat (K)	0,6 ; 1
K 47	Glimmer : Kalkspat (K)	0,2 : 1
K 161	Zucker : Kalkspat (K)	0,1 : 1

Zinkblende erwies sich als praktisch gleichwertig mit Kalkspat; dasselbe ergab sich auch für Flußspat. Halb so stark wie Kalkspat reflektieren Gips und Beryll. Das Reflexionsvermögen von Quarz beträgt 30% von dem des Kalkspats, das von Glimmer und Zucker 20 bzw. 10%.

Der in der Tabelle angegebene Wert für Wismut bezieht sich auf die Reflexion in der zweiten Ordnung. Die in erster Ordnung von Wismut reflektierte Fe $K\alpha_1$-Linie war stark verwaschen und ungleichmäßig. Die schlechte Reflexion in erster Ordnung läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Bei Reflexion in erster Ordnung kommt infolge des kleineren Glanzwinkels ein größerer Teil der Oberfläche zur Wirkung als bei Reflexion in zweiter Ordnung. Da die Oberfläche des verwendeten Wismutkristalls über einen größeren Bereich nicht einwandfrei war, so wurden in der ersten Ordnung die Linien durch die Reflexion an verschiedenen an sich guten, aber gegeneinander leicht verschobenen Teilstücken der Oberfläche unsauber, während bei der zweiten Ordnung ein einwandfreies Teilstück allein zur Reflexion beitrug. Nach der Intensität, welche in zweiter Ordnung erhalten

[1]) E. Wagner u. H. Kulenkampff, l. c.

wurde, kann bei einwandfreiem Kristall gutes Reflexionsvermögen auch in erster Ordnung erwartet werden. Daß Metalleinkristalle häufig ein gutes Reflexionsvermögen besitzen, geht schon aus Untersuchungen von Hausser und Scholz[1]) hervor. Sie fanden, daß Wismut- und Kupfereinkristalle wesentlich stärker reflektieren als Natriumchlorid. Für den Cu-Kristall kommt noch der Vorteil einer $1^1/_2$fachen Dispersion gegenüber Steinsalz hinzu, welcher zur Trennung nahe beieinander liegender Linien häufig erwünscht ist.

c) Ag *Lα-Strahlung*, $\lambda = 4150$ X-E. Mit Ag *L*-Strahlung verglichen wir nur die folgenden Kristalle: Kalkspat, Gips, Quarz, Glimmer und Zucker. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt; sie sind auf Gips gleich Eins bezogen. Das Reflexionsvermögen Kalkspat : Gips ergibt sich zu 1,4. Die Linien sind jedoch bei Kalkspat infolge des großen Glanzwinkels von 43,2° stark verwaschen[2]), so daß diesem Wert nur eine geringe Genauigkeit zukommt.

Glimmer und Beryll reflektieren rund halb so stark wie Gips, während bei Quarz und Zucker das Reflexionsvermögen auf 30 bzw. 20% gegenüber dem des Gipses absinkt.

In diesem Wellenlängenbereich ist also Gips der geeignete Kristall. Kalkspat wird man nur dann benutzen, wenn es auf große Dispersion ankommt.

Tabelle 4. Strahlung: Ag *Lα*, $\lambda = 4150$ X-E.

Film Nr.	Bezeichnung der Kristalle	Intensitätsverhältnisse	Film Nr.	Bezeichnung der Kristalle	Intensitätsverhältnisse
K 136	Kalkspat-Gips .	1,4 : 1	K 129	Glimmer-Gips .	0,5 : 1
K 132	Quarz-Gips . .	0,3 : 1	K 127	Zucker-Gips . .	0,2 : 1
K 171	Beryll-Gips . .	0,6 : 1			

Zusammenfassung.

Im Gebiet kurzer Wellenlängen ($\lambda = 500$ X-E.) reflektiert Steinsalz 3,5 mal stärker als Kalkspat. Auch bei mittleren Wellenlängen ist Steinsalz dem Kalkspat überlegen, doch ist sein Reflexionsvermögen für $\lambda = 1932$ X-E. nur noch doppelt so groß wie das des Kalkspats. Es ist wahrscheinlich, daß außergewöhnlich gute Steinsalzexemplare noch ein wesentlich höheres Reflexionsvermögen besitzen als die hier untersuchten. Beim Nachweis sehr schwacher Linien, d. h. bei langen Belichtungszeiten, ist jedoch zu

[1]) K. W. Hausser u. P. Scholz, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. Bd. V, 141, 1927. — [2]) Über Faktoren, welche die Linienbreite beeinflussen, siehe H. Seemann, Ann. d. Phys. **6**, 1, 1930.

bedenken, daß die Überlegenheit des Steinsalzes durch die im allgemeinen geringere Vollkommenheit seiner Flächen gegenüber denen des Kalkspats beeinträchtigt wird, da sich Unvollkommenheiten der reflektierenden Fläche durch stärkeren und ungleichmäßig geschwärzten Untergrund störend bemerkbar machen. Zur Eliminierung der Kristallunregelmäßigkeiten ist man bei Steinsalz gezwungen, den Kristall zu schwenken, es sei denn, daß es sich um ganz kurze Belichtungszeiten handelt. Bei Anwendung von Kalkspat kann man im allgemeinen auch bei langen Belichtungszeiten mit feststehendem Kristall arbeiten.

Zinkblende und Flußspat besitzen für Wellenlängen zwischen 500 und 2000 X-E. ein dem Kalkspat praktisch gleiches Reflexionsvermögen. Als besonders geeigneter Kristall erscheint Zinkblende. Da Zinkblende eine etwas größere Dispersion als Kalkspat besitzt, wird sie in manchen Fällen diesem sogar vorzuziehen sein. Die mit Zinkblende erhaltenen Linien sind scharf und gleichmäßig, doch ist die Vollkommenheit der Flächen im allgemeinen nicht so groß, daß bei längeren Belichtungszeiten mit feststehendem Kristall gearbeitet werden kann.

Es bestätigt sich, daß auch Metalleinkristalle, z. B. solche von Wismut und Kupfer, als Spektrometerkristalle geeignet sind.

Bei längeren Wellen, etwa oberhalb 3000 X-E., ist Gips der günstigste Kristall. Kalkspat wird nur dann zur Anwendung gelangen, wenn es auf große Dispersion ankommt. Quarz, Beryll, Glimmer und Zucker geben einwandfreie Linien, doch ist das Reflexionsvermögen dieser Kristalle dem der besprochenen bei den genannten Wellenlängen zum Teil wesentlich unterlegen.

Herrn Prof. Dr. G. von Hevesy sind wir für sein stetes förderndes Interesse an diesen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.)

Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen-Nickel-Legierungen.

Von **F. Preisach** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1934.)

1. Gegenstand der Untersuchungen.

Die Ausscheidungshärtung. Der Vorgang der „Ausscheidungshärtung" oder „Vergütung" ist in der Metallkunde vielfach untersucht worden. Ist eine der Komponenten einer Legierung nur oberhalb einer bestimmten Temperatur vollkommen löslich, so tritt bei tieferen Temperaturen eine Entmischung der Legierung auf durch Ausscheidung des unlöslichen Bestandteiles. Infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen lassen sich solche Legierungen häufig durch schnelle Abkühlung auf Zimmertemperatur in Form gelöster Mischkristalle erhalten. Durch anschließende zweckmäßige Wärmebehandlung in einem Temperaturgebiet, in welchem die Diffusionsgeschwindigkeit ansteigt, aber die Löslichkeitsgrenze noch nicht erreicht wird, können die physikalischen Wirkungen des einsetzenden Ausscheidungsvorganges bequem untersucht werden. Viele Beobachtungen liegen vor über die Änderung der mechanischen Härte und des elektrischen Widerstandes, gemessen bei Zimmertemperatur nach Abkühlung von den betreffenden Behandlungstemperaturen. An ferromagnetischen Legierungen, die ausscheidungsfähig sind, erleidet auch die Koerzitivkraft (als übliches Maß für die „magnetische Härte)" beachtliche Änderungen. Der Befund solcher Beobachtungen ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben[1]). Jede der Beobachtungsgrößen durch-

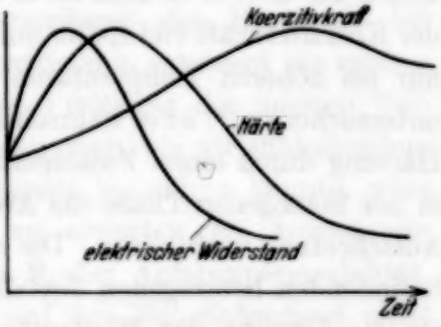


Fig. 1. Schematischer Verlauf von mechanischer Härte, elektrischem Widerstand und Koerzitivkraft während des Ausscheidungsvorgangs.

[1]) Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von G. Masing, ZS. f. Elektrochem. **37**, 414, 1931. Hier auch weitere Literaturangaben. Über die magnetischen Wirkungen der Vergütung siehe auch A. Kussmann, ZS. f. Metallkde. **26**, 25, 1934 und Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, S. 149. Berlin, Jul. Springer, 1932.

läuft ein Maximum eher als die Koerzitivkraft. Das Maximum der Widerstandskurve ist durchaus keine allgemeine Erscheinung, häufiger wird ein „normaler" monotoner Abfall beobachtet. Für die Werkstofftechnik besonders wichtig ist der Zustand des Härtemaximums geworden (Duraluminhärtung).

Es muß aber betont werden, daß die Bedeutung der Analogie im Verlauf der Koerzitivkraft in Vergleich mit der Härte und dem elektrischen Widerstand nicht überschätzt werden darf. Während nämlich der heterogene Zustand sowohl für die Härte als auch für den Widerstand in der Regel einen grundsätzlich kleineren Wert ergibt als der entsprechende Mischkristallzustand[1]), ist für die Koerzitivkraft erfahrungsmäßig das Gegenteil der Fall. Nach bisherigen Kenntnissen ist bei einem homogenen Mischkristall kein Anlaß vorhanden zur Erhöhung der Koerzitivkraft gegenüber den Komponenten. Bei heterogenen Legierungen dagegen wird — vielleicht schon wegen thermischer Verspannungen — eine starke magnetische Härtung im Vergleich mit dem ferromagnetischen Bestandteil beobachtet[2]). Während also für den Widerstand und für die Härte eine Abnahme durch heterogenen Zerfall erwartet werden mußte, und der beobachtete anfängliche Anstieg als eine neue — zunächst anomale — Erscheinung angesehen wurde, ist der Anstieg der Koerzitivkraft qualitativ als normal zu betrachten und der Wiederabfall als ein unvorhergesehenes Phänomen. Schon aus diesem Grunde ist es nicht weiter erstaunlich, daß das Maximum der Koerzitivkraft viel später auftritt als das Maximum der Härte und häufig nur bei höheren Temperaturen bequem realisierbar ist. Durch Röntgenuntersuchungen[3]) ist es wahrscheinlich gemacht worden, daß die mechanische Härtung durch einen Zwischenzustand bedingt ist, der darin besteht, daß in der homogenen Phase die Atome der unlöslichen Komponente sich zur Ausscheidung vorbereiten. Die magnetische Härtung dagegen dürfte einem beginnenden heterogenen Zerfall entsprechen. Eine endgültige Erklärung für die Ursache der Wiederabnahme der Koerzitivkraft steht noch aus. Eine mögliche Ursache besteht in der Zusammenballung der sich ausscheidenden Teilchen[4]). In der vorliegenden Arbeit wird in Verbindung mit anderen Beobachtungen eine andere Deutung vorgeschlagen.

Physikalische Gesichtspunkte. Für die Theorie der ferromagnetischen Magnetisierungskurve hat die Untersuchung der magnetischen Ausscheidungshärtung ein gewisses Interesse. Von den charakteristischen Größen der Magnetisierungskurve ließen sich die Anfangspermeabilität, die Annäherung

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 245. — [2]) A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **54**, 1, 1929. — [3]) J. Hengsterberg u. G. Wassermann, ZS. f. Metallkde. **23**, 114, 1931. — [4]) W. Köster, ebenda **22**, 289, 1930.

an die Sättigung, die Remanenz befriedigend auf die Anisotropie des Materials (Kristallsymmetrie, innere Spannungen) zurückführen und in einfachen Fällen *quantitativ weitgehend erfassen*[1]). Auch manche Erscheinungen, die zunächst unerwartet waren, wie z. B. Zustände anomal kleiner Remanenz, dürften in verborgenen Anisotropieerscheinungen eine Erklärung finden[2]).

Demgegenüber ist die bisherige Theorie der Hystereseerscheinung und insbesondere die Erklärung für die Größe der Koerzitivkraft mehr qualitativer Natur[3]).

Man stellt sich ein ideal störungsfreies Kristallgitter hystereselos vor, auch eine homogene Verzerrung soll kein Anlaß zu Hystereseverlusten geben, während sie die Permeabilität kräftig zu beeinflussen vermag. Die Ursache für die praktisch immer auftretenden Hystereseerscheinungen ist in der örtlichen Variation der Gitterverzerrung, in Störungen des Kristallaufbaues zu suchen. Die Richtigkeit der Vorstellungen von F. Bloch[4]), daß die Koerzitivkraft zum Teil auf feinere Gitterstörungen, zum Teil auf gröbere Inhomogenität der Eigenspannungen zurückzuführen ist, die eine örtliche Variation der Richtung der spontanen Magnetisierung zur Folge haben, wurde an Hand eines einfachen experimentellen Beispiels vom Verfasser qualitativ wahrscheinlich gemacht[5]). Neben dem dort eingeschlagenen experimentellen Weg: Untersuchung der Hysteresis bei Magnetisierung in der energetischen Vorzugsrichtung, erscheint ein zweiter Weg möglich. Dieser ist die Variation der *Verteilung* der inneren Verzerrungen im quasiisotropen Zustand. Wenn man bei gleichbleibendem Betrag der Eigenspannungen ihre Verteilungsart verändern könnte, wäre eine Veränderlichkeit der Koerzitivkraft zu erwarten bei konstantem Wert der reversiblen Energieänderungen, z. B. der Anfangspermeabilität. Leider sind Eingriffe mit solcher Wirkung auf den Materialzustand nicht bekannt. Dagegen ist zu erwarten, daß bei Entstehung von inneren Verzerrungen, die isotrop und in feindisperser Form verteilt sind, die Koerzitivkraft auf die Störung stärker anspricht als die Anfangspermeabilität. Eine Störung solcher Natur ist nun bei den Vorgängen der Ausscheidungshärtung anzunehmen.

---

[1]) Siehe z. B. die Vorträge in der Nauheimer Physikertagung 1932 von R. Becker, F. Preisach, R. Gans, Phys. ZS. **33**, 905–928, 1932. — [2]) M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **15**, 249, 1934; O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Metallwirtschaft **13**, 527, 1934, Nr. 30, 31, 32. — [3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 297, 1931. — [4]) F. Bloch, ebenda **74**, 332–335, 1932. — [5]) F. Preisach, Phys. ZS. **33**, 913–923, 1932.

Während gewöhnlich irgendeine magnetische Härtung eines Werkstoffes als Erhöhung der Koerzitivkraft mit gleichzeitiger Verminderung der Anfangspermeabilität beschrieben wird, wollen wir gerade auf den quantitativen Unterschied achten, der sich in der Änderung von H_c und μ_0 zeigen wird.

Zur Kennzeichnung der Höhe der Koerzitivkraft bei einem bestimmten Wert der Anfangspermeabilität sei folgende Zahlenkonstante p definiert:

$$p = \frac{9}{2}\frac{\mu_0 H_c}{4\pi J_\infty}. \tag{1}$$

In dem ersten Versuch R. Beckers[1]), die Magnetisierungskurve theoretisch auf die inneren Verzerrungen zurückzuführen, wurde die Magnetisierung allein durch Drehprozesse gedeutet. Hierbei ergaben sich für die Koerzitivkraft Werte, die (im Vergleich mit der Anfangspermeabilität) *viel größer* waren als die experimentell gewonnenen. Nach dieser Theorie der Drehprozesse wäre durchweg $p \approx 1$. Empirisch dagegen werden Werte für p festgestellt, die zwischen 0,01 und 0,9 schwanken.

Seitdem ist es klargeworden[2]), daß die Koerzitivkraft größenordnungsmäßig kleiner werden kann dank der „Inversionsprozesse", d. h. Übergänge von der einen energetischen Vorzugslage in die antiparallele. Diese Inversionsprozesse beanspruchen nur einen geringen Energieaufwand im Vergleich mit den Energiebeträgen, die bei Drehprozessen in Frage kommen und für die reversiblen Magnetisierungsgrößen maßgebend sind.

Eine zukünftige Theorie muß die Größe p zurückführen auf die Art der Verteilung der Verzerrungen im Kristallgitter. Nehmen wir nach M. Kersten[3]) für die Anfangspermeabilität die Gültigkeit der Beziehung an:

$$\mu_0 - 1 = \frac{8}{9}\pi\frac{J_\infty^2}{\lambda_\infty \sigma_i}, \tag{2}$$

so folgt aus Gleichung (1)

$$H_c = p\frac{\lambda_\infty \sigma_i}{J_\infty}. \tag{3}$$

Nach den theoretischen Vorstellungen müßte bei einer sinusförmigen Verteilung der Verzerrungen des Kristallgitters der Wert p von der Wellenlänge abhängen in dem Sinne, daß für große Wellenlängen $p = 0$ wird. Der Höchstwert für p ist bei $p \approx 1$ zu erwarten.

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930. — [2]) Siehe z. B. die Vorträge in der Nauheimer Physikertagung 1932 von R. Becker, F. Preisach, R. Gans, Phys. ZS. **33**, 905–928, 1932. — [3]) M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **12**, 667, 1931.

Der Charakter der Hysteresisschleife wird (bei gleichbleibender Remanenz) in weitgehendem Maße von der Größe p bestimmt. In Fig. 2 sind zwei Schleifen gezeigt, die aus dem folgenden Beobachtungsmaterial entnommen sind und den Unterschied der Zustände mit geringem und mit großem p-Wert zeigen sollen. Eine Schleife mit kleinem p (Fig. 2A) weist große Unterschiede in der Steilheit der auf- und absteigenden Äste auf;

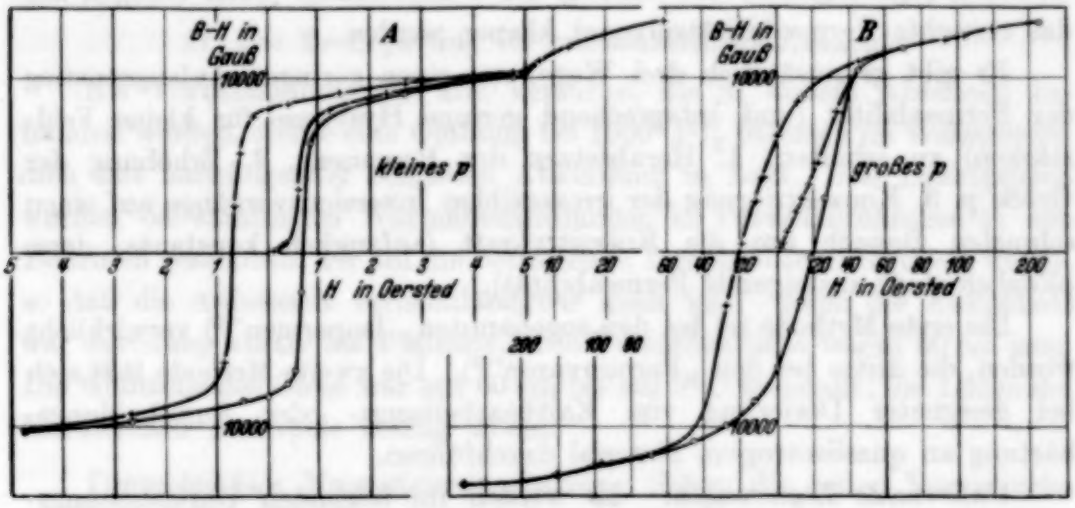


Fig. 2. Vergleich der Form der Hysteresisschleifen der gleichen Legierung (55% Ni-, 45% Fe- und 0,5% Be-Zusatz) in zwei Zuständen mit verschiedenem Wert von p. A. 550° 1 Stunde angelassen, $p = 0{,}2$. B. 650° 1 Stunde angelassen, $p = 0{,}9$

das Anfangsknie ist scharf, die Maximalpermeabilität ein Vielfaches der Anfangspermeabilität. Bei Schleifen mit großem p (Fig. 2B) sind die Neigungen der Kurvenäste wenig verschieden, das Anfangsknie der Neukurve ist kaum zu erkennen, die Maximalpermeabilität ist wenig verschieden von der Anfangspermeabilität.

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, empirisches Material über die bisher wenig beachtete Größe p zu sammeln.

Technische Gesichtspunkte. Die magnetische Ausscheidungshärtung hat für zwei technische Anwendungen Bedeutung. Erstens ist es — analog zur mechanischen Härtung — zu vermuten, daß auf diesem Wege Höchstwerte magnetischer Härte erreicht werden können. Die Technik moderner Dauermagnete bedient sich weitgehend dieser Methode und erreichte unerwartete Erfolge in der Steigerung der Koerzitivkraft [1]).

Die zweite Anwendung bezieht sich auf eine bewußte Beeinflussung der Form der Magnetisierungskurve. In den Anwendungen der Fernsprech-

[1]) W. Köster, Stahl u. Eisen **53**, 849, 1933.

technik ist es erwünscht, eine möglichst hohe und feldstärkenunabhängige Permeabilität für kleine Feldstärken zu erreichen. Da mit einer Härtung eine bessere Konstanz der Permeabilität parallel geht, ist außer der Maßnahme der unvollständigen Entfestigung nach der Kaltbearbeitung die Methode einer geeignet dosierten Ausscheidungshärtung zu erwägen[1]). Wenn es gelingt, eine Steigerung der Ziffer p zu erhalten, muß aus geometrischen Gründen (vgl. Fig. 2B) der Anstieg der Permeabilität (auch bezogen auf das erreichte Permeabilitätsniveau) kleiner werden.

Es gibt grundsätzlich drei Wege, um einen geringen Anfangsanstieg der Permeabilität (und entsprechend geringe Hysterese für kleine Feldstärken) zu erhalten: 1. Herabsetzen der Remanenz, 2. Erhöhung der Größe p, 3. Konzentrierung der irreversiblen Inversionsvorgänge auf einen schmalen Bereich um die Koerzitivkraft (anfanglich konstante, dann plötzlich stark ansteigende Permeabilität).

Die erste Methode ist bei den sogenannten „Isopermen"[2]) verwirklicht worden, die dritte bei den „Perminvaren"[3]). Die zweite Methode läßt sich bei geeigneter Dosierung von Kaltbearbeitungs- oder Ausscheidungshärtung an quasiisotropem Material durchführen.

Untersuchte Legierungen. Es werden im folgenden Untersuchungsergebnisse an zwei typischen Legierungsbeispielen mitgeteilt. Bei der einen Legierung war Beryllium als ausscheidungsfähiger Bestandteil gewählt, bei der anderen Kupfer[4]).

Das später als „Be-Legierung" bezeichnete Material hatte eine Zusammensetzung von 55 Ni — 45 Fe mit einem Zusatz von 1% Be zur Schmelze. (Über die chemische Analyse s. später). Die magnetischen Eigenschaften wurden an Drähten von 0,9 mm Dicke untersucht. Die Vorgeschichte der Drahtproben war: Bis 3,2 mm Stärke gewalzt, von 3,2 bis 1,5 mm in Drahtform gehämmert, von 1,5 bis 0,9 mm gezogen. Zwischenglühungen erfolgten bei 6 mm, 3,2 mm und 1,5 mm in Wasserstoffatmosphäre je 1 Stunde bei 1000°, nachher wurde in Wasser abgeschreckt.

Die „Cu-Legierung" hatte die Zusammensetzung 38% Ni, 46% Fe, 15% Cu, 1% Mn. Sie lag in Form von Bändern von 0,1 mm Stärke und 8 mm Breite vor. Die letzte Wärmebehandlung vor dem Walzen wurde im

---

[1]) Vgl. Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, S. 376. Berlin, Jul. Springer, 1932. — [2]) O. Dahl, J. Pfaffenberger u. H. Sprung, Elektr. Nachr.-Techn. **10**, 317, 1933. — [3]) G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. 1928, S. 317. — [4]) Bezüglich der Ausscheidungsfähigkeit von FeNi-Legierungen mit Zusätzen (insbesondere Cu-Zusatz) vgl.: O. Dahl u. J. Pfaffenberger, ZS. f. Metallkde. **25**, 241, 1933 und Metallwirtschaft **13**, 527, 1934, Nr. 30, 31, 32.

Zustande von 4 mm starkem Draht durchgeführt: 900° 2 Stunden im Wasserstoff geglüht, schnell abgekühlt. Nachher wurde das Material ohne Zwischenglühungen bis zur Endstärke kalt heruntergewalzt.

Für Vergleichszwecke ist bei beiden Materialien je eine Legierung ohne Be- bzw. ohne Cu-Zusatz (mit gleichem Eisen-Nickelverhältnis und gleicher Vorbehandlung) hergestellt worden.

II. Die Be-*Legierung im rekristallisierten Zustande.*

Als Vorbehandlung für alle Versuche, die in diesem Abschnitt behandelt werden, diente eine Glühung bei 1000° $1^1/_2$ Stunden im Wasserstoffofen mit nachfolgender schnellen Abkühlung in Luft. Die Drahtproben wurden bei sämtlichen Wärmebehandlungen in Porzellanröhrchen in den Rohrofen geschoben, der auf die betreffende Temperatur einreguliert wurde, so daß die Anheizzeit vernachlässigbar klein war. Auch die Abkühlzeit war durchweg kürzer als 1 Minute. Die Versuchsdrähte waren 60 cm lang. Die Glühzone des Ofens war auf 60 cm bis auf 5° C konstant; die Länge der ballistischen Suchspule betrug 23 cm.

Unregelmäßige Magnetisierungskurven. Schon die ersten Vorversuche ergaben auffallend unregelmäßige Permeabilitätskurven, sobald beim Anlassen auf Temperaturen über 550° eine größere Härtung auftrat. Der Umstand, daß dünnere Drähte (0,22 mm) noch stärkere Unregelmäßigkeiten zeigten, und außerdem bei gleicher Wärmebehandlung weniger gehärtet wurden, legte es nahe, an eine grobe Inhomogenität im Drahtquerschnitt zu denken. Eine typische Permeabilitätskurve, aufgenommen an 0,9 mm starkem Draht nach vierstündigem Anlassen auf 700° C, zeigt Fig. 3, Kurve A. Es hat den Anschein, als ob eine Mischung eines weichen (mit $H_c = 1{,}4$) und eines harten Bestandteiles ($H_c = 18$) vorläge. Die Kurve erinnert an Beobachtungen von Gumlich bei der Stahlhärtung [1]), die durch schwächere Härtung der Haut infolge von Entkohlung erklärt worden sind. Entsprechend wurde also die Veränderung des Verhaltens nach Entfernung der Außenschicht durch Abätzen in Königswasser (1 : 3 verdünnt) untersucht. Nach Abbeizen auf 0,68 mm ergab sich die Kurve B in Fig. 3. Durch die Entfernung der Randschicht von 0,11 mm Dicke ist also das erste Maximum praktisch verschwunden. Wie ein Zwischenversuch zeigte, ist schon nach Entfernung einer Außenschicht von 0,04 mm Dicke der größte Teil des ersten Maximums ausgelöscht worden. Die Fig. 3 zeigt, daß offenbar eine *weiche* Außenhaut vorlag. Dies ist nicht nur dadurch nachgewiesen,

[1]) E. Gumlich, Arch. f. Elektrotechn. 9, 153, 1920.

daß das bei der kleineren Feldstärke liegende Maximum verschwunden ist, sondern auch dadurch, daß die Koerzitivkraft der Probe von $H_c = 13{,}8$ auf $H_c = 18{,}3$ anstieg und die Anfangspermeabilität von 180 auf 100 fiel.

Zur Feststellung der Ursache der Inhomogenität wurde nun der Zeitpunkt, in welchem die schädliche Oberfläche entfernt wurde, verlegt, und zwar wurde das Abbeizen vorgenommen: 1. vor der Anfangsglühung bei 1000°, 2. zwischen der Glühung bei 1000° und der Anlaßbehandlung. Es zeigte sich eindeutig, daß bei der Behandlung 1. die Unregelmäßigkeit

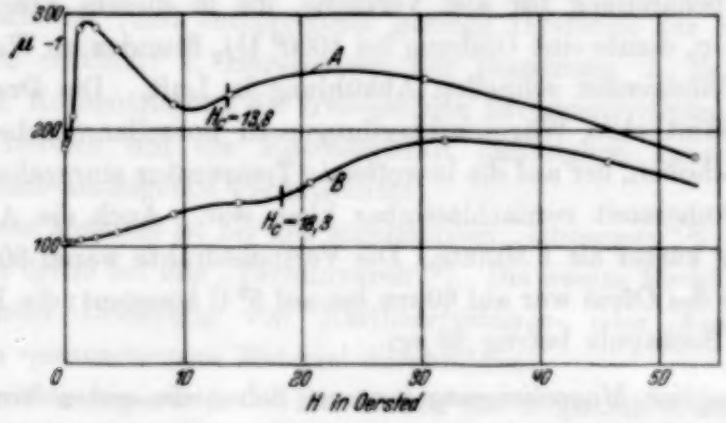


Fig. 3. Inhomogenität der rekristallisierten Be-Legierung nach Anlassen auf 700° 4 Stunden. A. Normale Messung. B. Messung nach Abätzen der Oberflächenschicht.

unverändert blieb, während bei 2. die Kurve fast so wirksam geglättet wurde, wie wenn knapp vor der Messung abgeätzt worden war. (Diese ergänzenden Versuche wurden mit einer Anlaßglühung 1 Stunde bei 650° ausgeführt.) Damit war nachgewiesen, daß die Materialinhomogenität bei der Glühbehandlung von 1000° entstanden war; magnetisch wirksam ist sie aber nur geworden nach einer Anlaßbehandlung, die eine Ausscheidungshärtung veranlaßt hat.

Es wurde noch kontrolliert, daß die Abkühlungsbedingungen für die Erscheinung unwesentlich waren. Abschrecken in Wasserstoffatmosphäre sowie auch langsames Abkühlen hatte ebenfalls Doppelmaxima der μ-Kurve zur Folge, wenn die Außenhaut nachher nicht entfernt worden ist.

Als einzige Erklärungsmöglichkeit ist anzunehmen, daß die Drahtoberfläche bei der hohen Glühtemperatur an Beryllium verarmt und im Draht ein radiales Konzentrationsgefälle an Be entstanden ist. Da der berylliumarme Außenteil sich weniger härtet, werden die Beobachtungen leicht verständlich. Eine chemische Analyse ergab bei einer 0,9 mm starken Probe einen Be-Gehalt von 0,42% in der 0,05 mm starken Außenschicht und 0,57% in der 0,5 mm starken Drahtmitte. Gleichzeitig ist auch eine

Verarmung an Beryllium in der ganzen Probe aufgetreten[1]). (Der größte Teil des Be-Verlustes gegenüber dem Einsatz von 1% ist jedoch bei dem Verschmelzen eingetreten.)

Die magnetische Inhomogenität als Folge eines während der Glühbehandlung entstandenen Konzentrationsgefälles scheint nicht eine Ausnahmeerscheinung bei Berylliumlegierungen zu sein, sie tritt auch bei Manganlegierungen auf, und vielleicht hat sie auch bei anderen Legierungen eine gewisse Bedeutung.

Alle im folgenden mitgeteilten Glühversuche beziehen sich auf Drahtproben, die nach der 1000°-Glühung von 0,9 auf 0,65 mm abgeätzt worden sind.

Anlaßversuche. Es wurden zwei Arten von Anlaßbehandlungen vorgenommen.

a) Ein und dieselbe Probe wurde je 1 Stunde hintereinander bei stufenweise gesteigerter Temperatur (400, 500, 600, 650, 675, 700, 800°) geglüht.

b) Es wurden verschiedene Proben bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Jede Probe wurde also nur auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, aber es wurde die Zeitabhängigkeit der magnetischen Werte verfolgt.

Bei beiden Behandlungen wurden die Meßpunkte gewonnen an Proben, die nach der betreffenden Glühbehandlung auf Zimmertemperatur in Luft abgeschreckt worden waren. In Fig. 4 ist nach Behandlung a) die Koerzitivkraft H_c, die Anfangspermeabilität μ_0, die in Prozenten der Sättigung ausgedrückte Remanenz r und die Größe p in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur aufgetragen. Die Veränderung der Sättigung, die von A. Kussmann[2]) bei einer BeNi-Legierung verfolgt und diskutiert wurde, war hier zu gering, um bequem beobachtet werden zu können.

In Fig. 5 ist [nach Behandlung b)] für die Temperaturen 500, 575, 600, 650 und 700° der Verlauf der Größen H_c, μ_0 und p in Abhängigkeit von der Anlaßdauer gezeigt. Die Werte von H_c bei 1 Stunde sind noch gestrichelt in Fig. 4 zum Vergleich mit der Behandlung a) eingetragen. Die Fig. 4 und 5 zeigen deutlich die außerordentlich starke härtende Wirkung der Ausscheidungen: es konnte eine Koerzitivkraftzunahme bis auf den 60fachen Wert des Ausgangszustandes (auf $H_c = 26$) erreicht werden.

---

[1]) Als Erklärung für das Entweichen von Be wird von Herrn Dr. H. Fischer in der Abteilung für Elektrochemie der Siemens-Werke (in welcher die Analysen ausgeführt worden sind) eine Oxydation durch den restlichen Sauerstoff der Glühatmosphäre angenommen. — [2]) Vortrag von A. Kussmann in der Sitzung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde am 19. Januar 1933, noch unveröffentlicht.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Versuche besteht in der Bestätigung unserer Erwartung, daß H_c stärker auf den Ausscheidungsvorgang anspricht

Fig. 4. Stufenweise angelassene Be-Legierung nach vorheriger Rekristallisation. Anlaßzeit je 1 Stunde. Kurve b für H_c aus Fig. 5 entnommen: schnelles Anheizen einer besonderen Probe auf die jeweilige Temperatur.

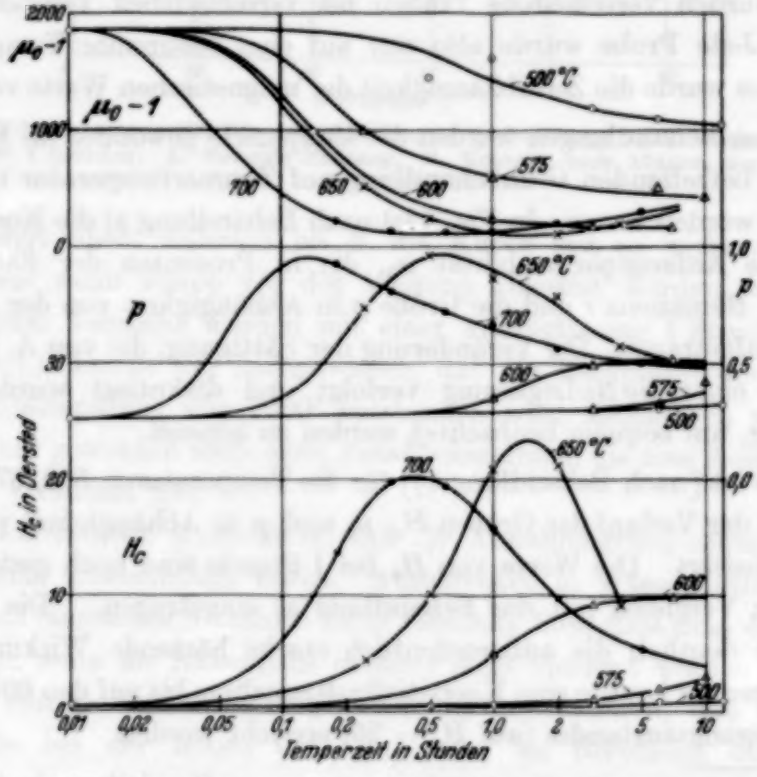


Fig. 5. Abhängigkeit der magnetischen Werte der rekristallisierten Be-Legierung in Abhängigkeit von der Anlaßzeit bei verschiedenen Temperaturen.

als μ_0, folglich p einen mit H_c nahezu parallelen Verlauf hat (sowohl in der Zeit- wie in der Temperaturabhängigkeit). Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Wiederabnahme der Härtung (bei den Zeitversuchen über 650°,

Fig. 5) nicht allein in H_c und p sich bemerkbar macht, sondern auch im Wiederanstieg der Anfangspermeabilität.

Auffallend ist es noch (s. Fig. 4, Kurven a und b), daß die Behandlung a) (sukzessives Hochheizen der gleichen Probe) nicht zu so großer Härte Anlaß geben kann wie Behandlung b) (schnelles Anheizen einer frischen Probe). Diese Erscheinung in Verbindung mit dem Härterückgang bei langen Versuchszeiten soll später noch diskutiert werden.

Das Fortschreiten vom Kurventypus Fig. 2A zum Typus 2B mit zunehmendem p muß zu einer besonders kräftigen Verminderung des Anfangsanstieges der Permeabilität führen. Jede Kurvenunregelmäßigkeit in der Art von Fig. 3 beeinträchtigt jedoch diese Erscheinung. Schon geringe Inhomogenitäten machen sich in einer Vergrößerung des μ-Anstieges bemerkbar. Immerhin kann auf diese Weise bei sorgfältiger Behandlung der Permeabilitätsanstieg besonders klein gehalten werden. Beispielsweise ändert sich die Permeabilität der Kurve B in Fig. 3 bei $H = 1$ Ørsted nur um 2%, ein Wert, der bei einem Material mit „normaler" Remanenz als ungewöhnlich klein zu bezeichnen ist.

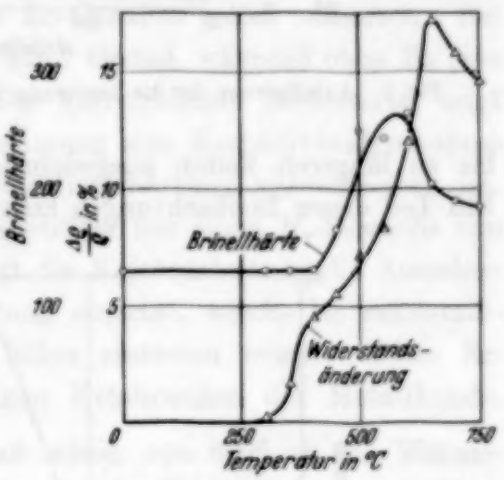


Fig. 6. Brinellhärte und Widerstandsänderung bei stufenweisem Anlassen der Be-Legierung.

In Fig. 6 ist zur Ergänzung das Verhalten der Brinellhärte und die Änderung des elektrischen Widerstandes dargestellt. Es wurden Blechproben benutzt von 1 mm Dicke, 5 mm Breite[1]), die Anlaßbehandlung wurde nach Methode a) vorgenommen. Die Kurven bestätigen die sonstige Erfahrung, daß die mechanische Härtung schon im frühesten Stadium der Ausscheidung eintritt.

III. Die Be-*Legierung im kaltbearbeiteten Zustande.*

Anlaßversuche. Es schien von Interesse zu sein, die Wirkung der Anlaßbehandlungen zu verfolgen, wenn das Ausgangsmaterial im kaltverfestigten Zustande vorliegt. Entsprechend den Angaben am Ende des Abschnitt I benutzten wir kaltgezogene Drähte mit einem Verformungsgrad von 64% (Querschnittsabnahme). In Fig. 7 ist die Wirkung der Anlaß-

[1]) Diese Untersuchungen wurden von Frl. Koch im Laboratorium von Herrn Dr. Masing ausgeführt.

behandlung mit einstündiger Glühung auf die Größen H_c, μ_0, r und p dargestellt. Außerdem sind bei den Temperaturen von 500, 550, 600 und 700° bis zu längeren Zeiten ausgedehnte Temperversuche ausgeführt worden. Ein Teil dieser Beobachtungen hinsichtlich H_c ist in Fig. 8 wiedergegeben.

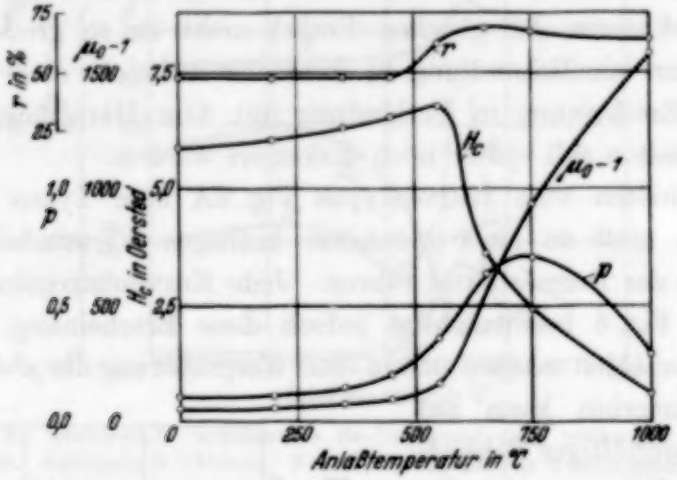


Fig. 7. Anlaßkurven der Be-Legierung im kaltverformten Zustand (Ziehgrad 64 %).

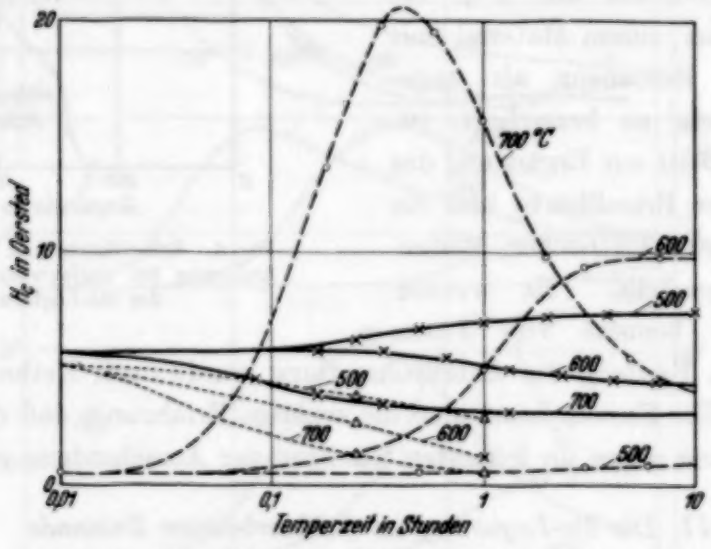


Fig. 8. Koerzitivkraft — Anlaßkurven der Be-Legierung.
——— Kaltbearbeiteter Ausgangszustand.
— — — Rekristallisierter Ausgangszustand.
- - - - - Be-freie Legierung, kaltbearbeiteter Ausgangszustand.

Unerwartet und überraschend ist der Umstand, daß es nicht möglich war, auch nur annähernd die gleiche Härtungsstufe zu erreichen, die durch Anlassen der bei 1000° rekristallisierten Proben erreicht worden war. ($H_c = 7{,}5$ im Vergleich mit $H_c = 26$.) Um die beiden Vorgänge, die bei der

Glühbehandlung ausscheidungsfähiger kaltbearbeiteter Proben zu erwarten sind, nämlich 1. Entfestigung, 2. Ausscheidungshärtung besser auseinanderhalten zu können, sind in Fig. 8 noch punktiert eingezeichnet die H_c-Kurven einer Legierung derselben Fe Ni-Zusammensetzung ohne Berylliumgehalt. Außerdem sind gestrichelt die Vergleichskurven (aus Fig. 5) mit eingezeichnet, die sich auf den rekristallisierten Ausgangszustand beziehen.

Man hätte vielleicht annehmen können, daß die beiden erwarteten Vorgänge 1. Erweichung infolge der Entfestigung und 2. Härtung infolge anschließender Ausscheidung sich annähernd superponieren. Wie die Kurven der Fig. 8 deutlich bewiesen, ist dies keineswegs der Fall. Der Anfangszustand $H_c = 5$ Ørsted ist bei der Legierung mit und ohne Be-Gehalt praktisch gleich, die Be-Legierung dürfte also auch im kaltverformten Ausgangszustand den größten Teil des Be-Gehaltes gelöst enthalten. Bei 500° C steigt die Koerzitivkraft von 5 auf 7 Ørsted, während ohne Be eine Erweichung auf 3 Ørsted eintritt. Das kaltverformte Be-Material zeigt also im Vergleich mit der Be-freien Legierung eine Koerzitivkraftzunahme von 4 Ørsted, die offenbar der Ausscheidungshärtung zuzuschreiben ist. Die rekristallisierte Probe weist demgegenüber nur einen H_c-Zuwachs von 0,6 Ørsted auf. Bei 500° C beschleunigt die Kaltbearbeitung die Ausscheidungsvorgänge derart, daß eine Härtung einsetzt, welche im rekristallisierten Zustande erst ungefähr 100° höher eintreten würde. Diese Erscheinung entspricht durchaus sonstigen Erfahrungen der Metallkunde.

Überraschend ist es dagegen, daß schon von 600° an die Wärmebehandlung eine Verminderung der Koerzitivkraft zur Folge hat. Ohne den Vergleich mit dem Verhalten der Be-freien Legierung würde man die Kurven bei 600 und 700° (Fig. 8) als reine Entfestigungskurven ansehen. Der Vergleich lehrt jedoch, daß z. B. bei 700° $^1/_4$ Stunde Anlaßzeit von der gesamten Koerzitivkraft ($H_c = 3{,}6$) ein Teilbetrag von 2,3 Ørsted der Ausscheidungshärtung zuzuschreiben ist. Bei gleicher Wärmebehandlung steigt indessen die Koerzitivkraft im rekristallisierten Ausgangszustand bis zu $H_c = 17$ Ørsted. Während also bei tiefen Temperaturen die Kaltverformung die Ausscheidungshärtung beschleunigt, geht bei höheren Temperaturen mit fortschreitender Entfestigung die Ausscheidungshärtung unerwartet stark zurück.

Deutung der verminderten Ausscheidungshärtung. Die magnetische Härtung hängt nicht unmittelbar von der Menge des ausgeschiedenen Stoffes ab, sondern von der Art der Störung, welche von den ausgeschiedenen Teilchen auf das Mischkristallgitter ausgeübt wird.

Es ist also denkbar, daß bei gleicher Ausscheidungsmenge bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 700°) das Kristallgitter weniger verzerrt wird, wenn es *gleichzeitig den Prozeß der Kristallerholung durchmacht*, wie dies beim kaltverformten Ausgangszustand tatsächlich der Fall ist. Es ist sogar plausibel, anzunehmen, daß während des Erholungsprozesses das in Umbildung befindliche Gitter fähig ist, sich der Störung der ausscheidenden Teilchen weitgehend ohne Verzerrung anzupassen.

Ein derartiger Vorgang ist bereits theoretisch und experimentell untersucht worden[1]) beim Studium der Formfestigkeit glühender Wolframdrähte und wurde von R. Becker als „amorphe Plastizität" der Metalle bezeichnet. Es handelt sich um die Erscheinung, daß während der Rekristallisation das Metall eine besondere Art von Nachgiebigkeit elastischen Kräften gegenüber besitzt. Der diesbezügliche von F. Koref angegebene Demonstrationsversuch[1]) wurde mit unserer Be-freien Legierung grob nachgemacht. Es wurden aus dem kaltgezogenen Draht zwei Wendeln gewickelt und beide auf die gleiche Glühtemperatur gebracht. Die *eine* Wendel wurde *vor dem Anheizen* mit einem bestimmten Gewicht belastet, die *andere* einige Zeit *nach dem Erreichen der betreffenden Temperatur*. Es zeigte sich sehr deutlich, daß die Wendel, welche in gespanntem Zustand erhitzt worden war, viel kräftiger zu fließen begann als die andere, die erst bei eingetretener Erwärmung belastet wurde. Fig. 9 zeigt eine derartige Beobachtungsreihe (jeweils abgelesen nach einigen Minuten Glühzeit). Der Versuch bestätigt unsere Vermutung, daß in dem uns interessierenden Temperaturgebiet 500 . . . 700° unser kaltbearbeiteter Metalldraht die Fähigkeit besitzt, äußeren Kräften durch besondere Plastizität nachzugeben. Ein vorher bei 1000° geglühter Draht besitzt diese Dehnbarkeit natürlich nicht. Auch zeigt das Temperaturgebiet der Fig. 9, daß

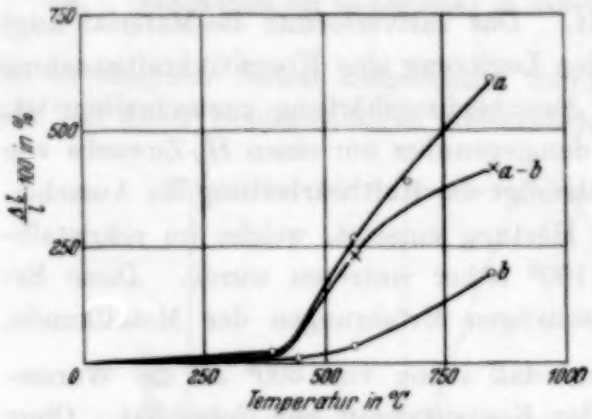


Fig. 9. Plastische Dehnung einer Drahtwendel aus der kaltgezogenen Legierung 55 % Ni, 45 % Fe.
a) unter Last erhitzt,
b) nach Erhitzung belastet,
a)—b) Dehnbarkeit infolge amorpher Plastizität.

[1]) F. Koref, ZS. f. techn. Phys. 7, 544, 1926; R. Becker, ebenda, S. 547. Den Hinweis auf diese Untersuchungen im Zusammenhang mit den hier behandelten Fragen verdanke ich Herrn Prof. R. Becker.

die „amorphe Plastizität" offenbar nicht an die Rekristallisation (Kristallwachstum), sondern an den Erholungsvorgang (Umbildung bei konstanten Korngrenzen) gebunden ist.

Wir können nun den Zwang, den die sich ausscheidenden Teilchen auf die Umgebung ausüben, in Analogie mit der Zugkraft setzen und die Dehnbarkeit des Drahtes im Demonstrationsversuch als eine Fähigkeit des Kristallgitters auffassen, durch passende Umbildung mit Hilfe atomarer Platzwechselvorgänge dem betreffenden Zwang ausweichen zu können.

Die von dem Ausscheidungsprozeß unabhängig einsetzende Erholung von der Verformungsverfestigung erleichtert also die Anpassung des Kristalls an den Zwang der ausgeschiedenen Teilchen. Es ist nun zu erwarten, daß auch das ursprünglich stabile (vorher rekristallisierte) Kristallgitter sich allmählich auch von derjenigen Verformung erholen wird, die durch die Ausscheidung erst entstanden ist. Dadurch erhalten wir eine zwanglose Erklärung der Wiedererweichung bei den Anlaßkurven des rekristallisierten Materials in Fig. 5. Nähert man sich bei höheren Temperaturen der dem Gleichgewicht entsprechenden Ausscheidungsmenge, so muß der mittlerweile einsetzende Ausheilvorgang einen Härterückgang zur Folge haben. Wie weit außerdem für die H_e-Abnahme und μ_0-Zunahme das Zusammenballen der ausgeschiedenen Teilchen von Bedeutung ist, müßten parallele mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen klären.

Der hier betonte Gesichtspunkt hätte noch den Vorzug, auch eine Erklärungsmöglichkeit für die Beobachtung zu geben, die in Fig. 4 durch die Verschiedenheit der Kurven a und b ausgedrückt ist, daß sich nämlich die allmählich hochgeheizte Probe schwächer härtet als die schnell erhitzte. Ein derartiges Phänomen kann leicht entstehen, da die Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsgeschwindigkeit größer ist als die der Kristallerholung. Ein ganz analoger Befund bei der kaltbearbeiteten Cu-Legierung wird auf die gleiche Ursache zurückgeführt und weiter unten ausführlicher diskutiert.

IV. Die Cu-Legierung.

Diese Legierung (Zusammensetzung und Vorbehandlung sind am Ende des I. Abschnitts angegeben) gehört zu der Gruppe von magnetischen Materialien, die im kaltbearbeiteten Zustand anormal kleine Remanenz aufweisen[1]) („Isoperme"). Eine ausführlichere Untersuchung der Wirkung der Anlaßbehandlung ausgehend vom „Isopermzustand" war schon des-

[1]) O. Dahl, J. Pfaffenberger u. H. Sprung, Elektr. Nachr.-Techn. **16**, 317, 1933.

wegen von Interesse, weil nach M. Kersten[1]) die anormal kleine Remanenz selbst auf geringe durch die Walzverformung verursachte räumlich gerichtete Ausscheidungen zurückzuführen ist.

Die hier behandelte Legierung hat im kaltgewalzten Zustand nur dann eine kleine Remanenz, wenn vor der Verformung von hoher Temperatur schnell abgekühlt worden[2]) ist.

Anlaßversuche. In Fig. 10 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anlaßzeit aufgetragen für die Größen H_c, r und μ_0. In Fig. 11 sind die Koerzitivkraft- und Remanenzwerte aus den Kurven der Fig. 10 für 1 Stunde Anlaßzeit gestrichelt eingetragen (Kurven b). Gleichzeitig ist das Ergebnis der „Behandlung a) (sukzessives Hochheizen der gleichen Probe) als Kurve a dargestellt. Kurve c in Fig. 11 stellt dar die Koerzitivkraftabnahme bei der Cu-freien Legierung. Zum Vergleich ist noch mit eingezeichnet, wie sich das rekristallisierte Material (vorher bei 900° 2 Stunden geglüht und schnell abgekühlt) benimmt (Koerzitivkraft bei Fig. 10 und 11, Remanenz in Fig. 11).

In Fig. 12 sind schließlich die Werte für μ_0, p und $\delta = \frac{\mu_{H=0,1} - \mu_0}{\mu_0} 100$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; die Bedeutung der Kurven a bzw. b ist die gleiche wie in Fig. 11.

Der Unterschied gegenüber dem Verhalten der Be-Legierung ist auffallend. Im rekristallisierten Zustand tritt eine Härtung bei kurzen Glühzeiten kaum merklich auf. Der kaltbearbeitete Ausgangszustand zeigt dagegen besonders bei Anlassen auf 750° ohne Vorglühung (Kurve *b*, Fig. 11) im Vergleich mit dem Verhalten der Cu-freien Legierung eine erhebliche Härtung. Die Ausscheidungshärtung bei stufenweise Hochheizen (Kurve *a*) macht sich bloß als Haltepunkt bemerkbar. Die Beschleunigung der Ausscheidung durch die Kaltverformung, die bei der Be-Legierung sich bei Temperaturen unter 600° bemerkbar macht, scheint hier die ausschlaggebende Erscheinung zu sein.

Es schien von Interesse zu sein, neben dem Vergleich mit der Cu-freien Legierung auch auf anderem Wege zu zeigen, daß die glatten Zeitkurven

---

[1]) M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **15**, 249, 1934; vgl. auch O. Dahl, J. Pfaffenberger, Metallwirtschaft **13**, 527, 1934, Nr. 30, 31, 34. (In der letztgenannten Arbeit sind auch ausführliche Literaturangaben zu finden betreffs der Ausscheidungsfähigkeit der Fe-Ni-Cu-Legierungen.) — [2]) Angaben über das Verhalten der gleichen Legierung beim Anlassen für den Fall, daß anschließend an die Glühung vor der Verformung langsam gekühlt worden ist, sind zu finden bei M. Kersten, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **13** [2], 1, 1934.

der Fig. 10 durch eine annähernde Kompensation zweier starken Änderungen: 1. Entfestigung und 2. Ausscheidungshärtung zustande kommen. Außerdem bedurfte auch der beträchtliche Unterschied in den H_c-Kurven a und b der Fig. 11 einer Klärung.

Wirkung der Vorglühung. Kurve a für die Koerzitivkraft der Fig. 11 zeigte, daß bei einer Wärmebehandlung bei 750° statt $H_c = 9{,}5$ nur $H_c = 2{,}6$ erreicht wird, falls die Probe vorher tieferen Temperaturen (400, 500 und

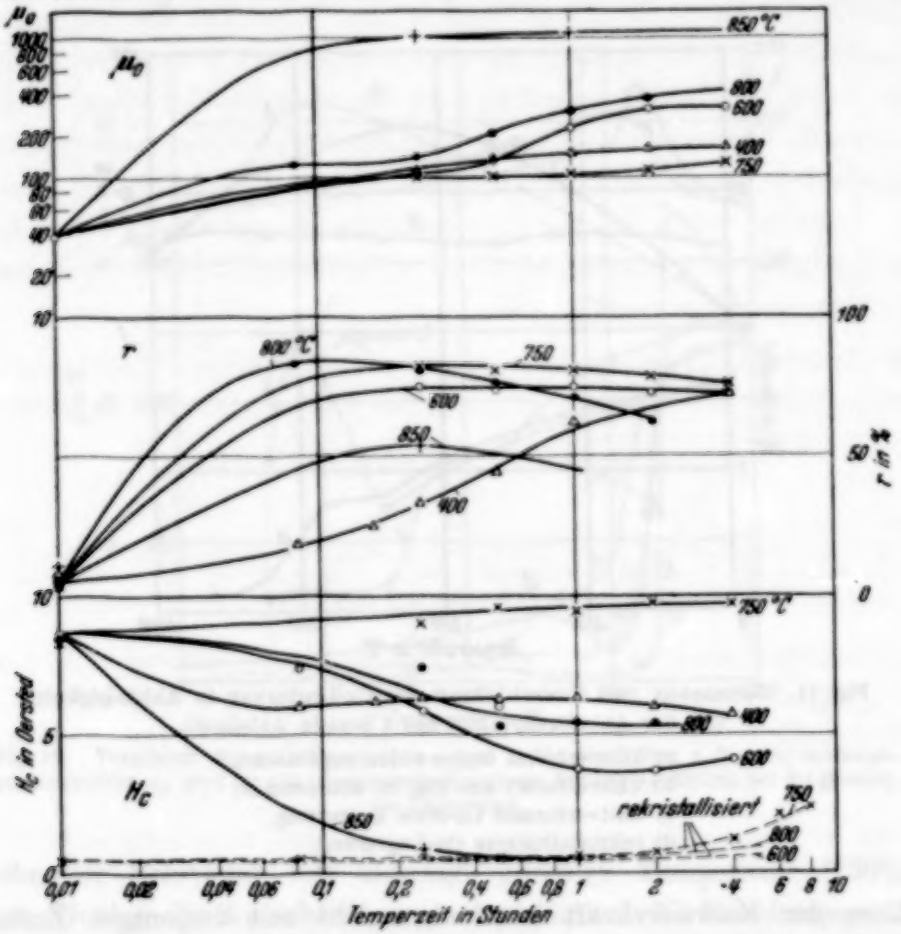


Fig. 10. Zeitliche Veränderung der Anfangspermeabilität, der Prozentualremanenz und der Koerzitivkraft bei Anlassen der kaltverformten Cu-Legierung. Gestrichelt: Koerzitivkraft bei rekristallisiertem Ausgangszustand.

600°) ausgesetzt wurde. Es war zu vermuten, daß die über 500° kräftig einsetzende Entfestigung hierfür verantwortlich zu machen ist. Immerhin war aber auch der Verdacht möglich, daß die — im einzelnen noch ungeklärte — starke Remanenzzunahme, die schon bei 400° zustande kommt (r-Kurven, Fig. 10) in Beziehung mit der geringeren Härte der stufenweise angelassenen Probe steht.

Um dies zu entscheiden, wurde eine Probe nach einer vierstündigen Anlaßbehandlung bei 400° (deren Wirkung in Fig. 10 wiedergegeben ist) 1 Stunde bei 750° geglüht. Eine andere Probe wurde zunächst 1 Stunde bei 600° vorgeglüht, dann ebenfalls 1 Stunde bei 750° C angelassen. In Fig. 13 sind H_c, r und μ_0 dargestellt, in den aufeinanderfolgenden Zuständen kaltgewalzt, vorgeglüht und bei 750° angelassen. Der Vergleich der Bilder A und B zeigt, daß durch die beiden Vorglühbehandlungen die Remanenz annähernd gleich stark angewachsen ist. Das grundverschiedene

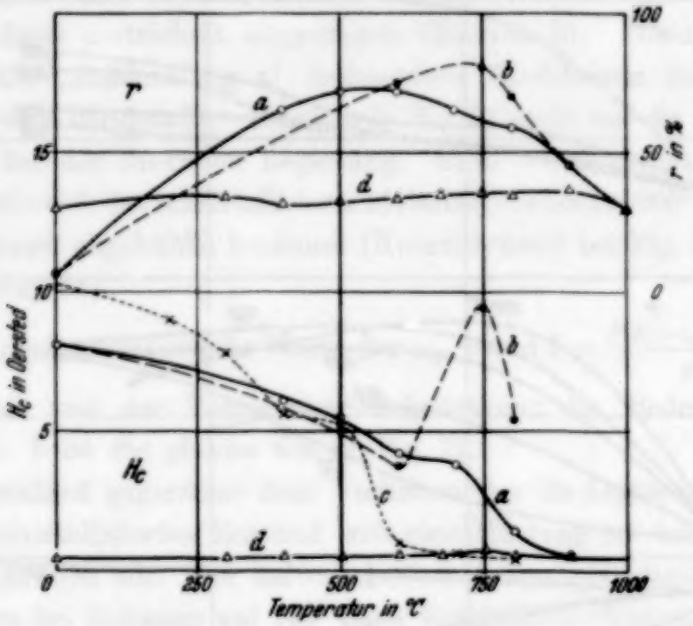


Fig. 11. Remanenz und Koerzitivkraft der Cu-Legierung in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur bei 1 Stunde Anlaßzeit.

a) kaltverformt stufenweise angelassen,
b) kaltverformt aus Fig. 10 entnommen,
c) kaltverformte Cu-freie Legierung,
d) rekristallisierte Cu-Legierung.

Verhalten der Koerzitivkraft kann also nicht mit derjenigen Zustandsänderung in Beziehung stehen, die von der kräftigen Remanenzänderung angezeigt wird. Die Fig. 13 A zeigt bei dieser Legierung erstmalig *unmittelbar* das Zustandekommen einer Härtung bei *ein und derselben Probe* durch Beobachtung des Überganges von der Anlaßstufe 400 auf 750°. Nach der Vorglühung bei 600° dagegen nimmt die Koerzitivkraft weiter ab. Die entsprechenden H_c-Änderungen der Cu-freien Legierung sind in Fig. 13 gestrichelt eingezeichnet. Ihr Verlauf bestätigt die Annahme, daß die H_c-Verminderung nach der 600° Vorbehandlung durch die bei dieser Temperatur erst kräftig eingetretene Entfestigung verursacht wurde.

Durch den Vergleich mit dem Verhalten der rekristallisierten Probe wissen wir, daß die magnetische Ausscheidungshärtung der untersuchten Cu-Legierung wesentlich durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit im kaltverformten Zustand gefördert wird. Bei einer Zwischenglühung im Temperaturgebiet der Entfestigung, oder aber durch langsames Anheizen wird nun infolge der vorzeitig eingetretenen Kristallerholung durch die dadurch verminderte Diffusionsgeschwindigkeit dieselbe Ausscheidungsmenge gar nicht zustande kommen können, welche erreicht werden kann

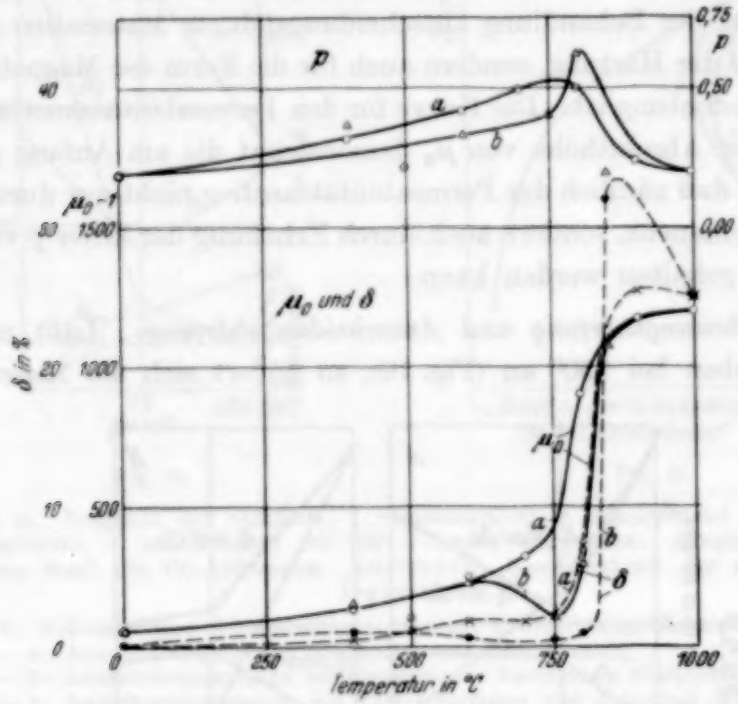


Fig. 12. Vergleich der Anlaßmethoden a und b für die Ziffer p für die Anfangspermeabilität μ_0 und für die prozentuale Zunahme der Permeabilität bei 0,1 Ørsted. Cu-Legierung.

bei schneller Erhitzung auf diejenige günstige Temperatur (750°), bei welcher offenbar die Ausscheidungsgeschwindigkeit die Erholungsgeschwindigkeit übertrifft.

Es sei noch auf die Analogie der besprochenen Kurven a und b in Fig. 11 mit den Kurven a und b der Fig. 4 hingewiesen. Auch im Falle der Be-Legierung (Fig. 4) ist zu vermuten, daß die geringere Härtung bei stufenweisem Anlassen dadurch bedingt ist, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit kräftiger mit der Temperatur ansteigt als die Erholungsgeschwindigkeit. Der wesentliche Unterschied ist nur der, daß bei der Be-Legierung eine ausreichende Ausscheidungsmenge auch schon im rekristallisierten Zustand gesichert ist. Die Erholung tritt erst infolge derjenigen Deformation

auf, welche durch die Ausscheidung selbst verursacht wird. Wegen der relativen Trägheit der Erholung bei hohen Temperaturen tritt die „Anpassung" an die Störung der Ausscheidungen erst bei längerer Versuchszeit auf. (Härterückgang bei 700° nach einer halben Stunde). Wird aber erst bei tieferer Temperatur *vorgeglüht*, so ist die Kristallerhöhung im Verhältnis zur Ausscheidung schneller, und durch die vorzeitig einsetzende Anpassung wird die starke Härtung überhaupt nicht erreicht (Fig. 4, Kurve a).

Die Verschiedenheit der Kurven a und b bei Fig. 12 zeigt, daß die Anheizzeit bei der Behandlung ausscheidungsfähiger Materialien nicht nur für die Größe der Härtung, sondern auch für die Form der Magnetisierungskurve von Bedeutung ist. Die Kurve für den Permeabilitätsanstieg im Vergleich mit der Absoluthöhe von μ_0 demonstriert die am Anfang gemachte Behauptung, daß nämlich der Permeabilitätsanstieg nicht nur durch Herabsetzen der Remanenz, sondern auch durch Erhöhung der Ziffer p verhältnismäßig klein gehalten werden kann.

Kaltbearbeitungshärtung und Ausscheidungshärtung. Läßt man kaltgewalzte Proben bei 750° an (Fig. 10), so ändert sich die Koerzitivkraft

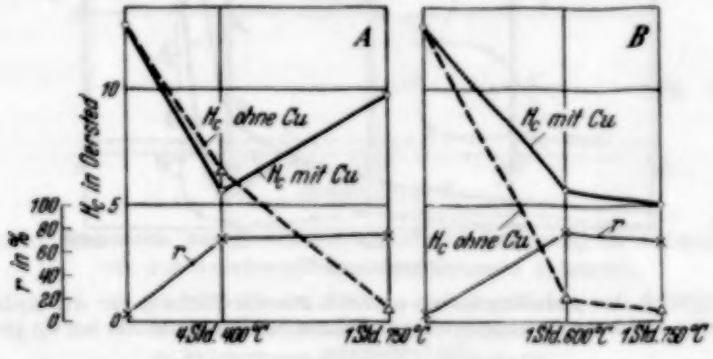


Fig. 13. Einfluß einer Vorglühung (A: 4 Stunden bei 400°, B: 1 Stunde bei 600°) für die Wirkung der Anlaßbehandlung 1 Stunde bei 750°. Cu-Legierung.

nur wenig. Daß trotzdem wesentliche Änderungen im Materialzustand (auch außer der Remanenz) aufgetreten sind, haben wir nachgewiesen. Eigenartigerweise beobachtet man auch praktisch keine Änderung der Koerzitivkraft, wenn man weichgeglühte Bänder auf verschiedene Beträge (von 1 . . . 10% Dehnung) reckt und nachher bei 750° anläßt.

Um den Unterschied der Zustände vor und nach der Anlaßbehandlung direkt zu zeigen, wurde bei einer Anzahl von Beobachtungen auch der elektrische Widerstand gemessen. Fig. 14 zeigt die Veränderung der Werte H_c und ϱ bei Kaltreckung des rekristallisierten Bandes um 7%

und anschließendem Anlassen bei 750°. Durch die Kaltreckung steigt ϱ, gleichzeitig mit H_c. Durch die anschließende Glühung wird aber — im Gegensatz zu H_c — dieser Zuwachs nicht nur rückgängig gemacht, sondern infolge des Zerfalls des Mischkristalls in heterogene Bestandteile tritt eine weitere kräftigere Verminderung des Widerstandes ein. Damit ist auf einem

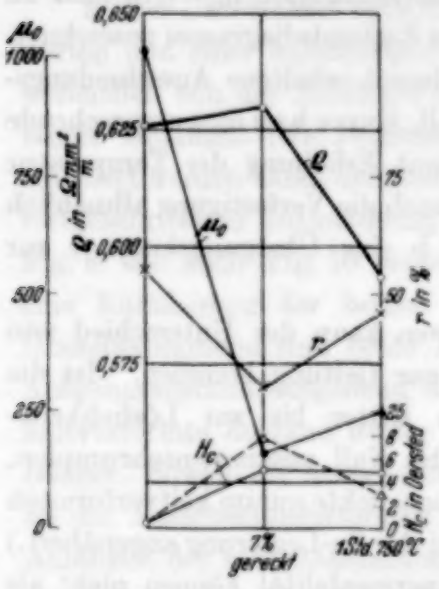


Fig. 14.

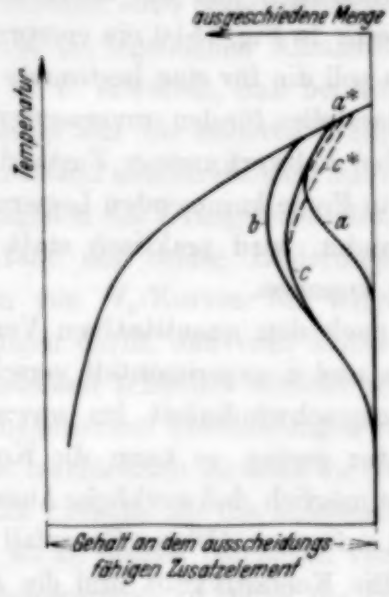


Fig. 15.

Fig. 14. Vergleich der Zustände; 1. rekristallisiert, 2. anschließend um 7 % kaltgereckt, 3. anschließend bei 750° 1 Stunde angelassen. Ausgeführt an einem Band der Cu-Legierung. Gestrichelt: Koerzitivkraft der Cu-freien Legierung.

Fig. 15. Schematisches Zustandsdiagramm einer ausscheidungsfähigen Legierung.
——— a: Ausscheidungsmenge bei bestimmter Versuchszeit,
——— b: Ausscheidungsmenge bei eingeprägter Verzerrung (Kaltverformung),
——— c: Ausscheidungsmenge bei Kaltverformung und Erholung während des Ausscheidungsvorgangs.
– – – a* Koerzitivkraft entsprechend a.
– – – c* Koerzitivkraft entsprechend c.

weiteren unabhängigen Wege nachgewiesen, daß die Konstanz der Koerzitivkraft bei Anlassen einer kaltverformten Probe bei 750° auf die gegenseitige Kompensation der beiden Grunderscheinungen: Entfestigung und Ausscheidung zurückzuführen ist.

V. Zusammenfassende Diskussion.

Auf Grund des Versuchsmaterials an zwei Legierungsbeispielen haben wir folgende Gesichtspunkte für den Mechanismus der magnetischen Ausscheidungshärtung gewonnen.

1. Das Zustandsschaubild ausscheidungsfähiger Legierungen gibt für jede Temperatur die Menge des ausgeschiedenen Bestandteils nur dann

an, wenn das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Die tatsächlich bei den experimentell zugänglichen Zeiten zustandegekommene Ausscheidungsmenge ist aber beträchtlich kleiner. Sie hängt infolge der Trägheit der Vorgänge wesentlich vom sonstigen Energieinhalt des Kristalls ab. Die Kaltverformung im besonderen vermag die Diffusionsvorgänge stark zu beschleunigen und die beobachtete Ausscheidungsmenge erheblich zu vergrößern. In Fig. 15 ist ein entsprechendes Zustandsdiagramm gezeichnet. Kurve a soll die für eine bestimmte Versuchszeit erhaltene Ausscheidungsmenge darstellen für den unverzerrten Kristall. Kurve b sei die entsprechende Kurve bei kaltverformtem Zustand. Da mit Erhöhung der Temperatur (für die in Frage kommenden Legierungen) auch die Verfestigung allmählich verschwindet, wird praktisch statt Kurve b eine Übergangskurve c zur Geltung kommen.

Je nach den quantitativen Verhältnissen kann der Unterschied von Kurve a und c experimentell verschieden zur Geltung kommen. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit im unverzerrten Gitter bis zur Löslichkeitstemperatur gering, so kann die Kurve a bis Null zusammenschrumpfen, und es ist möglich, daß merkliche Ausscheidungseffekte nur im kaltverformten Zustand auftreten. (Dieser Grenzfall wird bei der Cu-Legierung angenähert.)

2. Die Koerzitivkraft und die Anfangspermeabilität können nicht als Maß für die Ausscheidungsmenge benutzt werden. Die magnetische Härtung hängt vielmehr — außer von der Verteilung der sich ausscheidenden Teilchen — wesentlich davon ab, wie das Gitter des Mischkristalles sich an die Ausscheidungsstörungen anzupassen vermag. Diese Anpassungsfähigkeit soll in einer Art Kristallerholung bestehen, die durch den Zwang der ausgeschiedenen Teilchen gesteuert wird. Sie kann besonders deutlich in Erscheinung treten, wenn das Kristallgitter aus anderen Gründen in Umbildung begriffen ist: nämlich infolge Erholung vom Zustand der Kaltverfestigung. Die magnetische Härtung wird auch davon abhängen, wie sich der Kristall bei der für die Ausscheidung notwendigen Anlaßtemperatur von derjenigen Verformung erholen kann, die durch die Ausscheidung zustande gekommen ist. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit groß genug, so wird auch bei einer Probe mit rekristalliertem Ausgangszustand die beobachtete Ausscheidungsmenge sich dem Gleichgewichtswert nähern (Kurve a nähert sich der Grenzkurve in Fig. 15). Dann muß bei fortgesetzter Anlaßzeit das Ausheilen des Kristalls sich bemerkbar machen. So ist der starke Härterückgang bei den zeitlichen Beobachtungen an der Be-Legierung verständlich (Fig. 5). Bei derartigen Verhältnissen (geringer Unterschied zwischen Kurven a und c) kann es eintreten, daß der Unter-

schied im Verhalten der ursprünglich kaltbearbeiteten Probe *weniger in der Verschiedenheit der Ausscheidungsmenge als im Unterschied in der Anpassungsfähigkeit* des Kristallgitters besteht. So wird verständlich, daß eine Kaltbearbeitung je nach den besonderen Verhältnissen die magnetische Ausscheidungshärtung sowohl zu fördern als auch herabzusetzen vermag.

3. Der Unterschied zwischen dem Zustand einer ursprünglich rekristallisierten und einer kaltbearbeiteten Probe bei irgendeiner Anlaßstufe hängt wesentlich von der Anlaßzeit ab. Es ist zu erwarten, daß bei hinreichend langer Anlaßzeit (die praktisch allerdings nur bei höheren Temperaturen realisiert werden kann) der gleiche Endzustand angestrebt wird mit möglichst fortgeschrittener Entmischung und Ausgleich des Zwangszustandes. Sowohl Fig. 8 wie auch Fig. 10 zeigen an Hand der beiden Legierungsbeispiele eine Annäherung der beiden Scharen von H_c-Kurven für lange Zeiten. Übereinstimmend sind beide Abbildungen darin, daß vom kaltverformten Ausgangszustand ausgehend der Endzustand schneller erreicht wird. Der kaltverformte Zustand ist für beide diskutierten Erscheinungen reaktionsfähiger. Sowohl die Ausscheidung wird beschleunigt als auch die Anpassung an die Ausscheidungsstörung. Nur die Ursache für die notwendige lange Anlaßzeit der rekristallisierten Probe ist an beiden Beispielen verschieden. Im Fall der Fig. 10 ist der *Ausscheidungsvorgang* zu träge: die H_c-Kurven liegen tiefer. Im Fall der Fig. 8 ist der *Anpassungsvorgang* zu träge, das Material hat starke Verzerrungen erlitten, von welchen es sich erst erholen muß.

4. Die Einwirkung einer Temperaturbehandlung ist durch die gegenseitige Beeinflussung von Ausscheidung und Kristallerholung verwickelt. Wegen der stärkeren Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsgeschwindigkeit ist es erklärlich, daß bei Temperaturbehandlungen, die für die Ausscheidungshärtung geeignet sind, der Zustand stark von der Anheizzeit abhängt. Verweilt die Probe erst bei tieferen Temperaturen, so kommt die Kristallerholung stärker zur Geltung, und die maximal erzielbare Härtung wird aus zwei Gründen herabgesetzt: 1. die Ausscheidungsgeschwindigkeit wird durch die Entfestigung vermindert, 2. es wird dem Kristall Gelegenheit gegeben, sich an beginnende Ausscheidungsstörungen anzupassen.

In den obigen Erörterungen wurde die Bedeutung der Kristallerholung für die Erscheinungen der magnetischen Ausscheidungshärtung in den Vordergrund gestellt. Es soll damit nicht bestritten werden, daß ein Teil der Beobachtungen auch durch andere — in der Metallkunde übliche Ansätze (Keimbildung, Wachstumserscheinungen der Ausscheidungen) —

erklärt werden könnte. Eine endgültige Entscheidung solcher Fragen ist bei dem vorwiegend qualitativen Charakter derartiger Feststellungen schwierig. Es schien aber zweckmäßig zu sein, zu versuchen, das Verhalten der magnetischen Härte auf die zwei einfachsten Vorgänge: Ausscheidung und Kristallerholung, zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Die Änderungen der magnetischen Eigenschaften bei der Ausscheidungshärtung werden an zwei Legierungsbeispielen untersucht. Das Verhalten des rekristallisierten und des kaltverformten Ausgangsmaterials wird verglichen. Zur Deutung der Ergebnisse dient die Annahme, daß außer der Menge und Verteilung der Ausscheidungen, die Erholungsfähigkeit des Kristallgitters von entscheidender Wichtigkeit für die erreichte magnetische Härte ist. Eine Reihe von Beobachtungstatsachen wird auf die Wechselwirkung zwischen Ausscheidungsvorgang und Kristallerholung zurückgeführt.

Die hier mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil von Herrn P. Gottschalt durchgeführt und ausgewertet worden. Ihm gebührt mein besonderer Dank. Schließlich möchte ich noch Herrn Prof. R. Becker, Herrn Dr. G. Masing und Herrn M. Kersten für manche anregende Diskussionen danken.

Über den elektrischen Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz bei Beleuchtung.

Von **A. Worobjew** in Tomsk.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1934.)

Es ist gezeigt, daß die elektrische Durchschlagsfestigkeit der röntgenisierten Steinsalzkristalle durch Beleuchtung mit Licht verschiedener Wellenlängen herabgesetzt wird. Die Größe dieser Verminderung hängt von der Lichtintensität ab.

§ 1. Einleitung. Die Spannungsabhängigkeit des durch ein isolierendes Material fließenden Stromes kann in allen Fällen durch das Schema der Fig. 1 wiedergegeben werden. Bei niedriger Spannung gilt das Ohmsche Gesetz (Gebiet *A* in der Fig. 1). Bei höheren Spannungen (Gebiet *B*) wächst der Strom viel stärker an, als es dem Ohmschen Gesetz entsprechen würde; weiter bei hohen Spannungen (Gebiet *C*) beginnt ein katastrophales Anwachsen des Stromes, der Differentialquotient wird unendlich. Vom Punkte *D* ab geht die Kurve wieder nach links, da wegen der starken Leitfähigkeitsvergrößerung des Dielektrikums das Potentialgefälle abnimmt. Kalabuchow[1]) hat für den lichtelektrischen Strom im röntgenisierten Steinsalz eine Stromspannungskurve ähnlicher Art erhalten. Bei niedriger Spannung gilt das Ohmsche Gesetz. Bei der Spannungsvergrößerung von einem bestimmten Punkte ab treten Abweichungen ein, welche sich in horizontalen Sättigungsteilen der Kurve äußern; bei einer weiteren Spannungserhöhung wächst der Strom wieder, wobei die Leitfähigkeit im Vergleich mit der anfänglichen bedeutend zunimmt. Das ist schematisch in der Fig. 1b angedeutet, wo das kleine Gebiet der Sättigung weggelassen ist. Der „katastrophal" angewachsene Strom, der als Elektronenstrom anzusehen ist, kann entweder durch die ins Dielektrikum aus dem Elektrodenmetall eingetretenen Elektronen, oder durch eine hohe Konzentration der Elektronen im Innern des Dielektrikums verursacht werden. Die Möglichkeit des Elektroneneintritts ins Dielektrikum ist durch Versuche von Norris E. Bradbury und Lloyd Young[2]) und Kalabuchow[3])

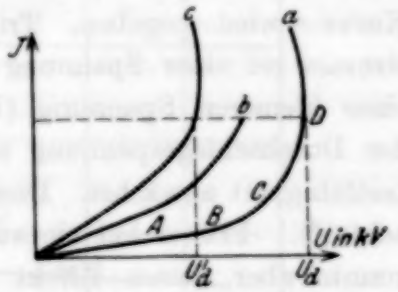


Fig. 1. Abhängigkeit des Stromes von der Spannung.
a) Dunkelstrom; b) Lichtstrom; c) Gesamtstrom.

[1]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **80**, 534, 1933. — [2]) Norris E. Bradbury u. Lloyd Young, Phys. Rev. **43**, 84, 1933. — [3]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **92**, 143, 1934.

klargelegt, die eine Leitfähigkeitsvergrößerung von Glimmer bei der Beleuchtung der Kathode beobachtet haben. Dabei hat Kalabuchow gezeigt, daß die Austrittsarbeit in das Dielektrikum gegen dieselbe ins Vakuum herabgesetzt wird. Die von Walther, Inge und dem Verfasser[1]) ausgeführten Versuche über den Durchschlag des NaCl bei einer Stoßspannung führen zu der Folgerung, daß die Elektronen bei hoher Feldstärke wirklich ins Dielektrikum eintreten. Die zweite Möglichkeit kann nur künstlich verwirklicht werden, nämlich bei Beleuchtung eines lichtelektrisch leitenden Dielektrikums mit Licht passender Wellenlänge. In diesem Falle ist folgendes zu erwarten. Es sei die Spannungsabhängigkeit des Dunkelstromes durch die Kurve *a*, Fig. 1, wiedergegeben. Bei Beleuchtung fließt durch das Dielektrikum ein Lichtstrom, der den Dunkelstrom mehrmals übertrifft (Kurve *b*, Fig. 1). Der Gesamtstrom ist durch die Kurve *c* wiedergegeben. Tritt das katastrophale Anwachsen des Dunkelstromes bei einer Spannung U_d ein, so ist dasselbe bei Beleuchtung bei einer kleineren Spannung ($U_d' < U_d$) zu erwarten. Die Verminderung der Durchschlagsspannung muß um so bedeutender sein, je stärker die Leitfähigkeit anwächst. Diese Erscheinung habe ich im Jahre 1932 beobachtet[2]). Früher hat sie auch J. Kurčatow[3]) festgestellt. Werner[4]) konnte aber diesen Effekt nicht beobachten, wenn er röntgenisiertes Steinsalz mittels einer Bogenlampe bestrahlte (auch nicht bei der Bestrahlung mit einem starken Radiumpräparat). Die vorliegende Arbeit hat eine weitere Untersuchung dieser Erscheinungen zum Ziel.

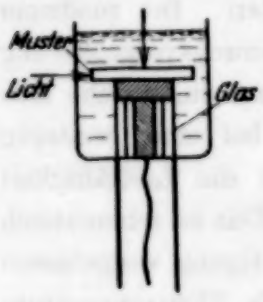


Fig. 2.

§ 2. Versuchsanordnung und Ergebnisse. Zur Untersuchung dienten natürliche Steinsalzkristalle, die mittels einer Coolidge-Röhre braungelb gefärbt wurden (bei 5 mA, 60 kV an der Röhre; Beleuchtungszeit zwischen 3 und 18 Stunden; 8 cm von der Antikathode bis zum Kristall). Bei der Röntgenisierung dicker Kristallstücke wurde die Spannung an der Röhre bis 200 kV gesteigert. Das Gefäß, in welchem der Durchschlag geschah, ist in der Fig. 2 wiedergegeben. Als Spannungsquelle diente ein Transformator von 2 kVA und 110 kV. Die Spannung konnte 1. unmittelbar in der Hochspannungskette gemessen werden (dabei diente ein elektrostatisches

[1]) A. Walter, L. Inge u. A. Worobjew, Techn. Phys. (russisch) 1934 (im Druck). — [2]) A. Worobjew, C. R. Leningrad **3**, 425, 1934. — [3]) A. Joffé, Phys. ZS. d. Sow. Union **1**, 1, 1932. — [4]) W. Werner, Ann. d. Phys. **86**, 95, 1928.

10 kV-Voltmeter von Hartmann und Braun, das vermittelst eines Kapazitätsspannungsteilers eingeschaltet wurde), 2. konnte man die Spannung in der primären Kette mit Hilfe eines Voltmeters messen und dann die Spannung in der sekundären Kette berechnen, wozu eine Kalibrierung mittels einer Kugelfunkenstrecke vorläufig ausgeführt wurde. Diese letzte Schaltung wurde in den meisten Fällen verwendet. Zur Beleuchtung diente eine große Punktlichtlampe (1000 Kerzen) mit einer Sammellinse. Als Lichtfilter benutzte ich Glas und farbige Wasserlösungen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten. Fig. 3 stellt die Abhängigkeit des Durchschlagsgradienten von der Kristalldicke dar. Die Versuche sind so ausgeführt, daß ein und dasselbe Kristallstück (an verschiedenen

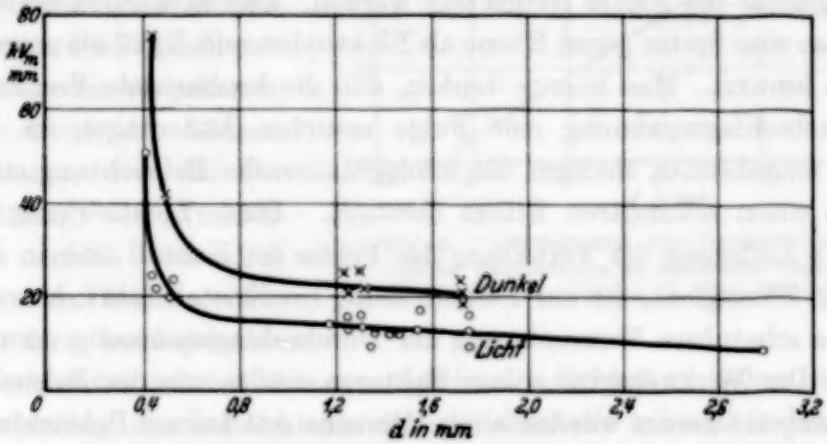


Fig. 3. Abhängigkeit des Durchschlagsgradienten von der Schichtdicke bei Weißlichtbeleuchtung und im Dunkeln.

Stellen) mit Beleuchtung und im Dunkeln mehrmals durchgeschlagen wurde. Eine Messingkugel von $d = 6$ mm (+) gegen eine Ebene dienten als Elektroden. Das Gefäß wurde mit Hexan gefüllt. Wie aus der Fig. 3 zu sehen ist, ist der Durchschlagsgradient für alle benutzten Kristalldicken bei Beleuchtung etwa 30% niedriger als im Dunkeln. Die starke Abhängigkeit des Durchschlagsgradienten von der Dicke zeigt, daß wir es hier mit einem Durchschlag im inhomogenen Felde zu tun haben. Es war interessant, die Abhängigkeit von der Polarität zu untersuchen, was mit Platten von 1 mm Dicke in Hexan ausgeführt wurde. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 1.

Polzeichen (an der Halbkugel)	Durchschlagsgradient bei Beleuchtung kV/mm	Durchschlagsgradient im Dunkeln kV/mm	Abfall %
Plus	15,1	25,5	41
Minus	25,0	42,0	40
Wechselspannung . . .	17,0	22,0	23

Da vielleicht die Flüssigkeit, mit welcher das Durchschlagsgefäß gefüllt war, einen solchen Effekt vortäuschen konnte, so wurden ähnliche Versuche auch in Xylol und in einer Mischung von Xylol mit 20% Aceton ausgeführt, wobei sich eine Durchschlagsspannungserniedrigung von derselben Größenordnung wie bei Hexan ergab. Es wurde auch die Abhängigkeit des Effektes von der Inhomogenität des Feldes untersucht; dafür wurden als Elektroden Halbkugeln von 4, 6 und 11 mm Durchmesser gegen Ebenen entsprechender Größen, sowie eine Spitzenelektrode (gegen Ebene) benutzt. In allen Fällen wurde eine Erniedrigung der Durchschlagsspannung beobachtet, und zwar von derselben Größenordnung. Es konnte also keine Abhängigkeit der Spannungserniedrigung von der Inhomogenität des Feldes festgestellt werden. Darum wurden bei weiteren Versuchen eine Spitze gegen Ebene als Elektroden und Xylol als umgebendes Medium benutzt. Man konnte denken, daß die beobachtete Verminderung der Durchschlagsspannung eine Folge mancher Änderungen im Kristall oder im umgebenden Medium, die infolge dauernder Beleuchtung eintreten, ist, also einen sekundären Effekt darstellt. Diese Lichtwirkung könnte z. B. eine Änderung der Verteilung des Feldes im Kristall oder in der umgebenden Flüssigkeit, die zur Felderhöhung im Kristall führt, hervorrufen, was eine scheinbare Verminderung der Durchschlagsspannung verursachen könnte. Der Wirkungsgrad dieser Faktoren müßte von der Beleuchtungszeit abhängen; darum wurden auch Versuche mit kurzer Beleuchtungszeit aufgestellt, indem der Kristall, der sich unter einer Spannung, die 20 bis 30% niedriger als die Durchschlagsspannung im Dunkeln war, befand, während einer kurzen Zeit beleuchtet wurde. Zu diesem Zwecke diente ein Schlitzverschluß, mit Hilfe dessen die Beleuchtungszeit bis $^1/_{70}$ sec herabgesetzt werden konnte. Die Beleuchtung während dieser Zeit genügte, um den Durchschlag hervorzurufen. Aus diesem Versuche scheint hervorzugehen, daß wir es hier mit einer rein optischen Wirkung zu tun haben. Die Möglichkeit, daß die Temperatur des Kristalls durch Beleuchtung erhöht wurde, habe ich auch geprüft, indem das Licht durch ein Wasserfilter (40 mm dick) hindurchging. Dabei konnte man auch eine Verminderung der elektrischen Festigkeit, die etwas kleiner war (entsprechend der Intensitätsverminderung), beobachten. Versuche mit einer langsamen Spannungserhöhung könnten auch über das mögliche Eintreten sekundärer Effekte beim Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz in Xylol Auskunft geben. Solche Versuche sind noch darum von Bedeutung, weil die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Dauer auch für natürliches Steinsalz nicht bekannt ist. Bei diesen Versuchen wurde die Spannung

bis zum Durchschlag langsam erhöht (von 25 bis 80 sec), sowohl im Dunkeln als auch bei Beleuchtung. In der Fig. 4 sind durch × die Werte der Durchschlagsspannung bei Beleuchtung, durch ⊙ diejenigen im Dunkeln angedeutet. Bei diesen Versuchen konnte kein Unterschied zwischen den Licht- und Dunkelwerten der Durchschlagsspannung beobachtet werden. Man könnte dies Ergebnis vielleicht in der Weise erklären, daß die bei langer Wirkungszeit der Hochspannung in der Nähe der Elektroden entstehenden intensiven Entladungen den Kristall entfärben; oder sie geben so viel Licht in kleinen Volumina, daß die Beleuchtung die Verhältnisse nicht merklich verändern kann. Aus allen hier beschriebenen Experimenten scheint es uns möglich, den Schluß zu ziehen, daß bei dem Durchschlag der beleuchteten Steinsalzkristalle sekundäre Erscheinungen keine merkliche Rolle spielen. Man müßte erwarten, daß die maximale Ver-

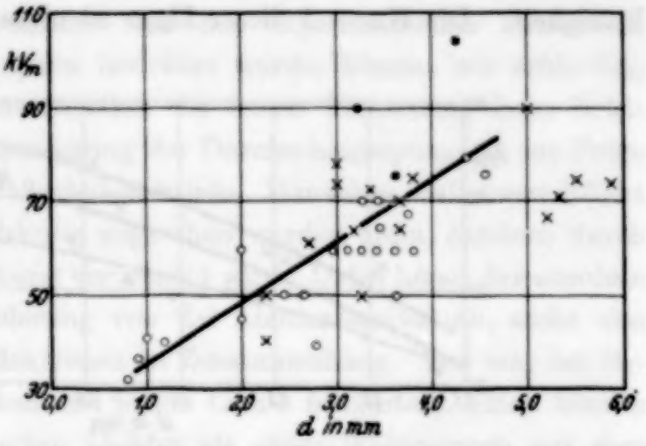


Fig. 4. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Schichtdicke bei dauernder Beanspruchung. × Bei Beleuchtung, o ohne Beleuchtung.

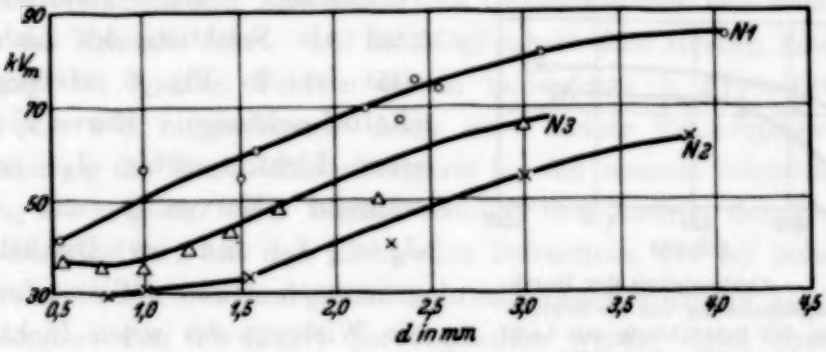


Fig. 5. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Schichtdicke.
Kurve 1: Ohne Beleuchtung. Kurve 2: Bei Weißbeleuchtung. Kurve 3: Bei Rotbeleuchtung. $\lambda = 720 - 630$ mμ.

minderung der Durchschlagsspannung bei Beleuchtung mit blauem Lichte, welches dem Absorptionsmaximum des röntgenisierten Steinsalzes entspricht, eintrete. Darum haben wir Versuche mit einer Lösung von Methylblauviolett in Wasser (40 mm dick) als Filter ausgeführt. Das Filter ließ

die Spektralgebiete 581 bis 415 mμ und 785 bis 701 mμ hindurch, wobei die Intensität der zweiten Bande gering war. Man konnte die Verminderung der Durchschlagsspannung feststellen. Ein weiterer Versuch wurde bei Rotbeleuchtung ausgeführt, wobei ein Glasfilter benutzt wurde, das für das Gebiet 720 bis 630 mμ durchlässig war. Wie aus der Fig. 5 zu sehen ist, bewirkt auch das rote Licht eine Verminderung der elektrischen Festigkeit. Die Kurve 1 dieser Figur ist ohne Beleuchtung aufgenommen,

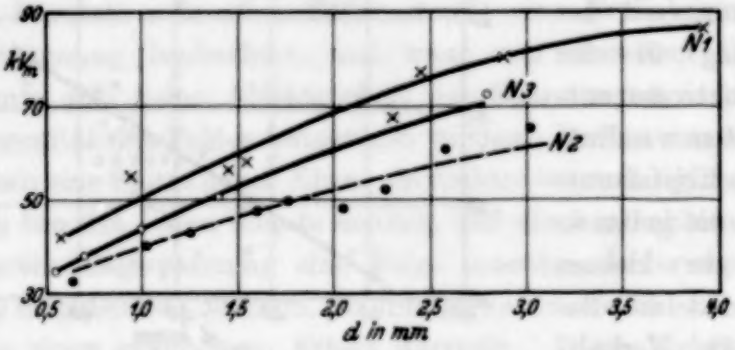


Fig. 6. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Schichtdicke.
Kurve 1: Ohne Beleuchtung. Kurve 2: Bei Rotbeleuchtung, Intensität J_1.
Kurve 3: Bei Rotbeleuchtung, Intensität $J_2 = {}^1/_4 J_1$.

Kurven 2 und 3 bei Beleuchtung mit weißem und rotem Lichte. Die geringere Verminderung der Durchschlagsspannung bei Beleuchtung mit dem Filter ist augenscheinlich durch die Herabsetzung der Lichtintensität verursacht. Der Verminderungsgrad als Funktion der Lichtintensität ist in Fig. 6 wiedergegeben (Rotbeleuchtung). Kurve 2 ist bei einer Lichtintensität J_1 erhalten, während Kurven 3 und 1 bei $J_2 = \frac{1}{4} J_1$ und im Dunkeln aufgenommen sind. Wir sehen, daß die Wirkung des roten Lichtes von der Intensität abhängt. Um den Einfluß der Intensität verschiedener Spektralgebiete zu vergleichen, wurden Versuche mit weißem und blauem Lichte ausgeführt. Je größer die Lichtintensität ist, desto bedeutender ist auch die Verminderung der Durchschlagsspannung. Die Wirkung des Lichtes verschiedener Spektralgebiete, aber derselben Intensität, ist gleich,

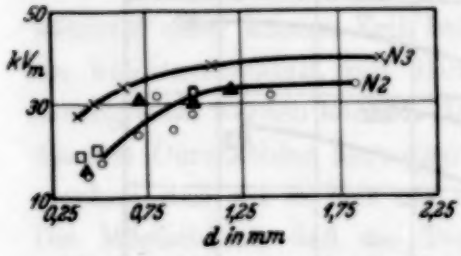


Fig. 7. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Schichtdicke, bei Beleuchtung mit Licht von gleicher Intensität.
× Ohne Beleuchtung. △ Bei Weißbeleuchtung. ○ Bei Rotbeleuchtung. 720 bis 630 mμ. □ Bei Blaubeleuchtung. 765 bis 409 mμ.

was aus der Fig. 7 zu sehen ist. Diese Figur stellt die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Kristalldicke bei Beleuchtung mit Licht gleicher Intensität, aber verschiedener Wellenlänge, dar (× ohne Licht, ▲ weißes Licht, ○ rotes Licht 720 bis 630 mμ, □ blaues Licht 765 bis 409 mμ.) Die Intensität ist mittels einer Thermosäule gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen fallen alle Punkte auf dieselbe Kurve.

§ 3. Diskussion der Resultate. Aus den experimentellen Tatsachen, über die im vorigen Paragraphen berichtet wurde, können wir schließen, daß die Erhöhung der Konzentration der freien Elektronen beim lichtelektrischen Effekt eine Verminderung der Durchschlagsspannung zur Folge hat, wie es auch anfangs hervorgehoben wurde. Wir sehen, daß dieser Effekt nicht als eine sekundäre Wirkung angesehen werden kann, sondern durch eine primäre (optische!) Wirkung verursacht wird. Dabei hängt der absolute Wert der Festigkeitsverminderung von der Lichtintensität ab, steht also mit der Anzahl der freien Elektronen in Zusammenhang. Das war bei Beleuchtung mit weißem, blauem und rotem Lichte festgestellt. Man könnte aber die Wirksamkeit des roten Lichtes als einen Widerspruch mit dem in § 1 ausgesprochenen Gesichtspunkte ansehen, da bekanntlich im röntgenisierten NaCl das blaue Licht die Elektronen in die Leitungszone schleudert. Zur Beseitigung dieses Widerspruches können wir vielleicht annehmen, daß das rote Licht die Elektronen in das Energieniveau der Lockerstellen führt; unter Wirkung des großen elektrischen Feldes wandern diese Elektronen von einer Lockerstelle zu einer benachbarten usw., was endlich zu einem beträchtlichen Anwachsen des Gesamtstromes und dem Durchschlage des Kristalls führt. Auf die Möglichkeit einer solchen Elektronenbewegung bei großen Feldern haben neuerdings A. Arsenjewa und B. Kurčatow[1]) hingewiesen. Auch eine andere Erklärungsweise der Verminderung der Durchschlagsfestigkeit bei der inneren lichtelektrischen Wirkung ist möglich. Wir können nämlich den Eintritt der Elektronen in das Dielektrikum aus den Elektroden betrachten, der bei hohen Feldstärken stattfinden muß, und gemäß mehrmals ausgesprochener Anschauung, die besonders von Fowler[2]) hervorgehoben wurde, diese Erscheinung als Ursache des Durchschlages ansehen. Das „energetisch-räumliche" Schema eines Dielektrikums zwischen zwei Metallelektroden kann nach Fowler durch die Fig. 8a dargestellt werden, wo I die beim Nullpunkt

[1]) A. Arsenjewa u. B. Kurčatow, Journ. d. exper. u. theor. Phys. **4**, 576, 1934 (russisch). — [2]) R. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 843, 1933.

gänzlich gefüllte Zone erlaubter Energiewerte ist und mit II die Leitungszone bezeichnet ist. Ist zwischen den Elektroden ein äußeres Feld angelegt, so bewirkt es eine „Neigung" der Zonen gegen die Linie 0 0, die die obere Grenze der Energie der Elektronen im Metall darstellt. Diese Neigung der Zonen ist durch die Überlagerung der zusätzlichen, durch das Potentialgefälle im Dielektrikum bedingten Energie über die potentielle Energie der Elektronen im Kristallgitter bedingt. Dabei ändert sich diese zusätzliche potentielle Energie von Punkt zu Punkt. In einem homogenen Dielektrikum ist diese Neigung der Zonen wegen des gleichmäßigen Potentialgefälles ganz gleichmäßig. Wie aus der Fig. 8b zu sehen ist, bildet sich dabei auf der Grenze „Elektrode–Dielektrikum" ein Potentialberg endlicher Dicke, und für die Elektronen des Metalls besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, von einem Energieniveau im Metall in das Dielektrikum überzugehen. Nach Fowlers Berechnungen wird schon bei einem Felde von $2{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm der durch die eintretenden Elektronen bedingte Strom groß genug, um das Dielektrikum zu zerstören. Bei Beleuchtung eines lichtelektrisch leitenden Kristalls bilden sich in der Nähe der Elektroden Raumladungen. Das gleichmäßige Potentialgefälle im Dielektrikum ändert sich in solcher Weise, daß fast das ganze Potentialgefälle auf ein schmales Gebiet in der Nähe der Elektroden fällt, während der mittlere Teil des Kristalls ein nur sehr schwaches Feld trägt. Die Verteilung der potentiellen Energie als Funktion der Koordinaten ist in der Fig. 8c angedeutet. Der Potentialberg wird bedeutend schmaler, was eine Vergrößerung der Eintrittswahrscheinlichkeit für die Elektronen mit sich bringt. Folglich kann der Strom einen „durchschlagenden" Wert bei niedriger Spannung erhalten. Diesem Gesichtspunkte nach ist die Verminderung der Durchschlagsspannung bei lichtelektrischer Leitung mit der Raumladungsbildung verbunden. Beim Anlegen von sehr kurzen Spannungsimpulsen hätte man zu erwarten, daß die Raumladungen sich nicht bilden könnten (zu kurze Zeit!) und darum keine Verminderung der Durchschlagsspannung bei Beleuchtung eintreten würde. Letzteres

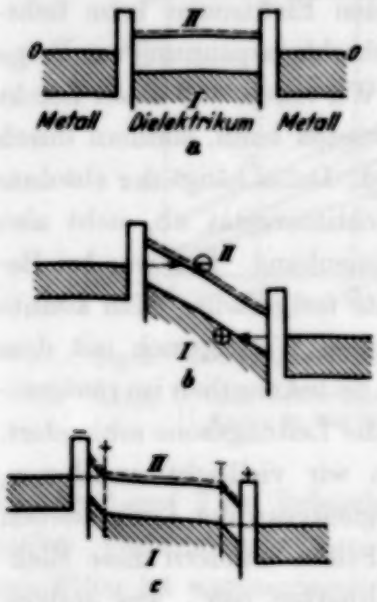


Fig. 8. Schema der Lagerung der Elektronenniveaus beim Kontakt von Metall und Dielektrikum. a) Ohne Spannung. b) Feld, ohne Raumladung. c) Feld, Raumladung in der Nähe der Elektroden.

steht mit den Versuchsergebnissen von A. Walther, L. Inge[1]) und dem Verfasser in Einklang. Bei den Versuchen der erstgenannten Autoren wurde eine gefärbte Steinsalzplatte nach der Überspannungsmethode bei Stoßspannung durchgeschlagen (Elektroden: Spitze gegen Ebene). Der Verfasser benutzte ein homogenes Feld und konnte keine Verminderung der elektrischen Festigkeit beobachten.

Die in diesem Paragraph angeführten Deutungsversuche der beobachteten Erscheinungen sind als vorläufig anzusehen. Eine endgültige Theorie der Erscheinungen muß auf Grund weiterer experimenteller Untersuchungen aufgestellt werden.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. Tartakowsky für den Vorschlag des Themas und sein stetiges Interesse an dem Fortgang der Arbeit meinen Dank aus.

Sibirisches Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Mai 1934.

---

[1]) A. Walther, L. Inge, C. R. Leningrad **2**, 2, 1934.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen“[1].

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 18. Dezember 1934).

Die apparativen Hilfsmittel zu meiner obigen Arbeit scheinen mir heute nicht mehr jeder Kritik standzuhalten. Der Inhalt der Arbeit muß infolgedessen einer Nachprüfung unterzogen werden.

Diese Bemerkung bezieht sich nicht nur auf die obenerwähnte Arbeit, sondern auch auf alle übrigen Veröffentlichungen über denselben Gegenstand.

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **92**, 485, 1934.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung“ von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad[1]).

Zeile 4 von oben statt $\zeta_p = v_{\text{perm.}}$ lies $v = v_{\text{perm.}}$.
„ 6 „ „ „ krassen lies keinen,
„ 15 „ „ „ nur lies auch,
„ 16 „ „ „ $\left(\frac{d\varphi}{dv}\right)_{\psi=0} = 0$ lies $\left(\frac{d\varphi}{dp}\right)_{\psi=0} = 0$.

[1]) ZS. f. Phys. **90**, 335, 1934.

Untersuchungen über die „Wolke“ bei Molekularstrahlversuchen.

Von **Marius Kratzenstein** in Hamburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1934.)

Mit einem Molekularstrahlapparat wird die Bildung des Strahles an einer kreisförmigen Öffnung von 1 mm Durchmesser untersucht. Die mittlere freie Weglänge λ der Strahlmoleküle innerhalb des Ofens wird zwischen 25 und 0,2 mm verändert. Bei λ kleiner als $^3/_2$ Öffnungsdurchmesser tritt eine deutliche Abweichung von den bei kleinen Drucken (großen λ) geltenden Strömungsgesetzen auf. Damit ist das Vorhandensein der Wolke nachgewiesen. Es wird weiter ermittelt, welchen Einfluß die Wolke auf die spezifische Helligkeit des Ofenspaltes hat.

1. Problem.

Bei früheren Molekularstrahlversuchen im hiesigen Institut wurde festgestellt, daß die Strahlintensität bei kleinen Drucken proportional zum Ofendruck, bei höheren Drucken jedoch schwächer ansteigt[1]). Der Druck, bei dem eine Abweichung von den bei kleinen Drucken geltenden Gesetzen sich bemerkbar machte, war dadurch gegeben, daß hier die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im Ofen mit den Dimensionen des Ofenspaltes vergleichbar wurde. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Strahlmoleküle bei diesen Drucken, bei denen die freie Weglänge kleiner als etwa die Breite des Ofenspaltes ist, noch innerhalb und auch kurz nach Verlassen des Ofenspaltes Zusammenstöße *untereinander* erleiden. Die durch solche Zusammenstöße hervorgerufene Stauung vor dem Ofenspalt wurde als „Wolke“ bezeichnet. Sie muß eine Veränderung der Helligkeitsverteilung am Ofenspalt hervorrufen.

Th. Johnson[2]) zweifelt das Vorhandensein der Wolke, jedenfalls bei den angegebenen Drucken, an. Er möchte die von Knauer und Stern beobachteten Erscheinungen auf die streuende Wirkung von Molekülen, die von nicht gekühlten Wänden reflektiert werden und wie streuendes Gas bei schlechtem Vakuum wirken, zurückführen. Knauer und Stern haben in einer späteren Arbeit[3]) ausgeführt, weshalb sie die Johnsonschen Resultate nicht anerkennen können. H. Mayer[4]) hat sich ebenfalls mit diesem Problem beschäftigt. Wie Knauer und Stern aber dargelegt

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 775, 1927. — [2]) Th. Johnson, Nature **119**, 745, 1927. — [3]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 767, 1929. — [4]) H. Mayer, ebenda **58**, 373, 1929.

haben[1]) ist die von ihm benutzte Versuchsanordnung ungeeignet, eine Wolke festzustellen.

Aus dem Vorangehenden und besonders aus allgemeinen Gründen ist eine Klärung dieser Frage wünschenswert. Die vorliegende Arbeit soll diesem Zweck dienen.

II. Prinzip der Messungen.

Da, wie gesagt, die Wolke sich in einer Veränderung der Helligkeitsverteilung am Ofenspalt auswirken muß, wurde der Apparat so gebaut, daß man die Helligkeit einzelner Stellen des Ofenspaltes ausmessen konnte. Das wird im Prinzip durch einen breiten Ofenspalt und einen schmalen Abbildespalt erreicht. Der Abbildespalt wirkt dann wie das Loch an einer Lochkamera und entwirft in der Ebene des Auffängers ein Bild der Strahlungsquelle. Die Intensitätsverteilung des Bildes kann ausgemessen werden. Aus der gemessenen Intensitätsverteilung in der Auffangeebene läßt sich auf die Helligkeitsverteilung der strahlenden Fläche schließen. Bei *kleinen* Drucken, also wenn noch keine Wolke vorhanden ist, ist die strahlende Fläche nur der Ofenspalt, die *Flächenhelle ist an allen Stellen desselben gleich groß*. Bei Wolkenbildung ist eine Abweichung zu erwarten.

III. Beschreibung des Apparates.

Der Apparat war so ausgeführt, wie er ähnlich schon verschiedentlich beschrieben ist[2])[3]). Fig. 1 gibt eine Skizze des Apparates. Als *Strahlsubstanz* wurde Kalium verwandt. Zwei Gründe waren dafür maßgebend. 1. steht in der von Taylor im hiesigen Institut entwickelten Methode der Intensitätsmessung von Alkalistrahlen mittels eines glühenden Wolframdrahtes[3]) eine sehr empfindliche Methode für Kaliumstrahlen zur Verfügung, 2. läßt Kalium sich sehr gut ausfrieren, so daß man die Streuwirkung von Molekülen, die von den Wänden reflektiert werden, mit Sicherheit ausschließen kann.

Als *Ofenspalt* wurde ein kreisrundes Loch gewählt, das in ein 0,07 mm starkes Stahlblech gebohrt war. Durchmesser und Form des Loches wurden mit Mikroskop nachgemessen. Der Durchmesser war 0,95 mm $\pm$ 1%.

Anmerkung. Ein langer Ofenspalt ist an sich für die Ausbildung der Wolke günstiger[1]). Während der Versuche stellte sich jedoch heraus, daß die Wolke aus technischen Gründen (zu hoher Kaliumverbrauch des langen Spaltes) sich besser mit einem kreisförmigen Ofenspalt erzeugen läßt.

---

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **60**, 414, 1930. — [2]) Z. B. John B. Taylor, ebenda **52**, 846, 1929. — [3]) John B. Taylor, ebenda **57**, 242, 1929.

Der *Ofen* war wegen der für die Durchführung einer Versuchsreihe erforderlichen großen Kaliummenge sehr groß: 10 cm lang und 3 cm Durchmesser. Die Heizung erfolgte mit einer Strahlungsheizung, die aus einigen glühenden Wolframspiralen bestand[1]), die bis 100 Watt belastet werden konnten. Die Frontplatte des Ofens hatte eine besonders groß dimensionierte Heizung, die auch gesondert einreguliert werden konnte. Indem man die

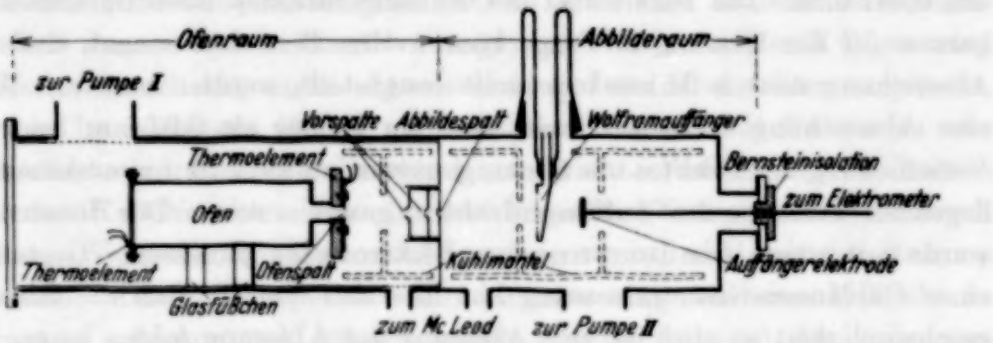


Fig. 1. Skizze des Apparates.

Frontplatte einige Grad heißer hielt als den übrigen Ofen, konnte man das Kriechen des Kaliums an den Spalträndern verhindern. Temperaturmessung des Ofens erfolgte durch zwei Thermoelemente Eisen—Konstantan. Ein Thermoelement war an der kältesten Stelle des Ofens zur Bestimmung der für den Sättigungsdruck des Kaliums maßgebenden Temperatur angebracht; ein zweites saß an der Frontplatte zur Kontrolle, ob die Frontplatte und damit der Ofenspalt heißer war als der Ofen. Am Ofen war weiterhin eine Vorrichtung angebracht, die es ermöglichte, das verschlossene Glasrohr, in dem das Kalium in den Ofen eingebracht wurde, unter Vakuum zu zertrümmern.

Der *Abbildespalt* war 10 mm hoch und 0,080 mm $\pm$ 11% breit. Um das Zuwachsen des Abbildespaltes zu verhindern, wurde mit zwei Vorspalten gearbeitet. 1. Vorspalt: Abstand vom Abbildespalt 5 mm, Breite 0,55 mm, 2. Vorspalt: Abstand vom Abbildespalt 19 mm, Breite 1,5 mm. Außerdem wurde allen drei Spalten ein besonderes Profil (Fig. 2) gegeben, das sich gut bewährt hat. Abstand Ofenspalt—Abbildespalt betrug 46 mm, Abstand Abbildespalt—Auffänger 49 mm. Beide Abstände waren verhältnismäßig nur ungenau bestimmbar.

Fig. 2. Profil des Abbildespaltes und der Vorspalte.

[1]) Siehe auch Lester C. Lewis, ZS. f. Phys. **69**, 786, 1931.

Als *Auffänger* diente ein glühender Wolframdraht von 0,050 mm Durchmesser, der exzentrisch an einem Schliff befestigt war, so daß man ihn durch Drehung des Schliffes quer zur Strahlrichtung verschieben konnte. Die Ablesung der Stellung des Drahtes erfolgte mittels eines langen Zeigers (etwa 30 cm) auf einer Skale. Einer Verdrehung des Schliffes um 10 Skt. auf der Auffängerskale entsprach eine Parallelverschiebung des Drahtes um 0,347 mm. Die Parallelität des Auffängerdrahtes blieb innerhalb des ganzen für die Messung in Frage kommenden Bereiches so gut, daß eine Abweichung mittels Mikroskop nicht festgestellt werden konnte. Wenn eine Abweichung vorhanden war, muß sie kleiner als 0,01 mm bei einer Verschiebung des Drahtes um 5 mm, gemessen an zwei 10 mm auseinanderliegenden Punkten des Auffängerdrahtes, gewesen sein. Der Ionenstrom wurde mit einem Lindemannschen Elektrometer gemessen. Gegenüber einer Galvanometerstrommessung hat dies den Vorteil, daß die Einstellgeschwindigkeit so groß ist, daß Ablesung auf Ablesung folgen kann. Bei den endgültigen Versuchen war es so möglich, eine Intensitätsverteilung, das sind etwa 45 Meßpunkte, in weniger als 2 Minuten aufzunehmen. Der Auffänger hatte eine Temperatur von 1600^0 abs. Die Elektrode hatte eine Spannung von 100 Volt gegen den Wolframdraht. Der Einfluß dieser Spannung auf den Ionenstrom geht aus der Tabelle 1 hervor. Daß die Sättigung erst bei so hohen Spannungen eintrat, lag daran, daß die Elektrode klein war (Draht mit kleiner Endplatte).

Tabelle 1. Abhängigkeit des Ionenstromes des Wolframauffängers von der Elektrodenspannung.

Elektrodenspannung	Ionenstrom	Elektrodenspannung	Ionenstrom
40 Volt	19,5 Skt.	90 Volt	52,0 Skt.
50 „	31,5 „	100 „	52,5 „

Vakuum und Kühlung. Es wurde mit zwei Hochvakuumpumpen gearbeitet. Die Pumpgeschwindigkeit für Luft betrug für den Ofenraum etwa 1 Liter/sec, für den Abbilderaum $^1/_4$ Liter/sec. Abbilderaum und Ofenraum waren, wie aus Fig. 1 ersichtlich, von mit flüssiger Luft gekühlten, weiten Kupferröhren (Durchmesser 60 mm) durchzogen, die mit Fenstern für den Durchtritt des Strahls versehene Querwände trugen. Außerdem befand sich am Apparat je eine Kühlfalle direkt vor den Pumpen und vor dem McLeod. Um während des Versuches ein gutes Vakuum zu erhalten, dienten noch folgende zwei Maßnahmen: 1. Das Kalium (es waren 2 bis 3 g für eine Versuchsreihe erforderlich) wurde besonders gut gereinigt (mehr-

maliges Schmelzen, sechsstündiges Sieden bei 400 bis 500° C, zweimaliges Destillieren unter Vakuum, zum Schluß bei einem Druck von weniger als 10^{-5} mm Hg); damit wird neben der Verhinderung der Gasabgabe auch das Spritzen vermieden; 2. Der gesamte Apparat wurde vor dem Versuch lange Zeit ausgeheizt.

Versuchsverlauf. Nach dem mit Unterbrechungen 2 bis 3 Tage dauernden Ausheizen (Ofentemperatur etwa 500° C) wird das Kalium enthaltende Rohr aus Jenaer Glas in den Ofen eingesetzt. Nach weiteren 2 Tagen wird mit dem Versuch begonnen. Inzwischen wird der Ofen weiter ausgeheizt, aber nur bis höchstens 400° C, weil sonst das Glasrohr mit Kalium zu sehr geschwächt wird und unter Umständen zerbricht. Sodann wird bei kaltem Ofen das K-Rohr unter Vakuum zertrümmert. Nunmehr wird schwach geheizt. Wenn die Strahlintensität groß genug ist, wird mit der Messung begonnen. Da die Temperatur sehr langsam stieg und eine Meßreihe in 2 Minuten aufgenommen werden konnte, durfte während des Anheizens gemessen werden. Es wurde die Intensität der Abbildung als Funktion der Auffängerstellung aufgenommen. Vor jeder Meßreihe wurde die Temperatur des Ofens, die des Ofenspaltes, das Vakuum und die Größe der Maximalintensität, in folgendem kurz als I_{max} bezeichnet, gemessen. Während der für eine Meßreihe erforderlichen Zeit änderte sich I_{max} um weniger als 10% seines Wertes (bei einigen Meßreihen war die Veränderung unmeßbar klein). Da die Veränderung stetig erfolgte, konnte sie bei der Auswertung der Ergebnisse als Korrektion berücksichtigt werden.

IV. Ergebnisse der Messungen.

Von 33 bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Intensitätsverteilungen seien drei näher besprochen. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Meßreihe I ist bei einem sehr niedrigen Kaliumdruck, II bei einem solchen Druck, daß die Wolke sich gerade bemerkbar machte, und III bei dem höchsten erreichten Druck aufgenommen.

Tabelle 2. Meßergebnisse.

Messung:	I	II	III
Ofentemperatur	183	253	275 °C
Ofenspalttemperatur . . .	200	287	332 °C
Vakuum	0,1	0,3	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
I_{max}	1,18	20,0	$137 \cdot 10^{-9}$ Amp.
I_{max} bei Beginn	32,5	13,1	27,2 Skt.
I_{max} bei Ende	29,0	11,8	27,9 Skt.
Mittelpunkt der Figur . .	7,86	7,76	7,87 Skt.

Messung I.

a [1]	R [2]	$R:R_0$ [3]	I [4]	$I:I_{max}$ [5]
— 11	18,9	1,358		
— 10	17,9	1,286	0,0	0,000
— 9	16,9	1,214	0,0	0,000
— 8	15,9	1,142	0,0	0,000
— 7	14,9	1,070	1,0	0,031
— 6	13,9	0,998	5,0	0,155
— 5	12,9	0,926	10,5	0,325
— 4	11,9	0,854	16,0	0,497
— 3	10,9	0,782	19,5	0,607
— 2	9,9	0,710	22,5	0,704
— 1	8,9	0,638	24,5	0,768
0	7,9	0,566	25,5	0,802
+ 1	6,9	0,494	27,0	0,852
+ 2	5,9	0,422	28,0	0,886
+ 3	4,9	0,350	29,0	0,921
+ 4	3,9	0,278	29,7	0,945
+ 5	2,9	0,206	30,5	0,975
+ 6	1,9	0,134	30,7	0,985
+ 7	0,9	0,062	31,0	0,998
+ 8	— 0,1	— 0,090	31,0	1,000

Messung II.

a [1]	R [2]	$R:R_0$ [3]	I [4]	$I:I_{max}$ [5]
+ 8	0,2	0,017	12,3	1,000
+ 9	1,2	0,089	12,2	1,000
+ 10	2,2	0,161	12,1	0,990
+ 11	3,2	0,233	11,8	0,970
+ 12	4,2	0,305	11,3	0,934
+ 13	5,2	0,377	10,8	0,892
+ 14	6,2	0,440	10,3	0,850
+ 15	7,2	0,521	9,6	0,800
+ 16	8,2	0,593	8,9	0,740
+ 17	9,2	0,665	8,4	0,700
+ 18	10,2	0,737	7,9	0,660
+ 19	11,2	0,809	6,4	0,538
+ 20	12,2	0,881	5,1	0,428
+ 21	13,2	0,953	3,3	0,277
+ 22	14,2	1,025	1,6	0,134
+ 23	15,2	1,097	0,8	0,068
+ 24	16,2	1,169	0,5	0,042
+ 25	17,2	1,241	0,4	0,034

Anmerkungen zu den Messungen I. bis III.

[1]) Stellung des Auffängers in Skt. der Auffängerskale. — [2]) Abstand des Auffängerdrahtes vom Mittelpunkt der Abbildung. — [3]) R_0 ist die Länge, mit der der Radius des Ofenspaltes r_0 in der Auffangeebene abgebildet wird. — [4]) Intensität des Ionenstromes in Skt. des Elektrometers. — [5]) Berechnet unter Berücksichtigung der Veränderung von I_{max} während der Meßreihe.

Messung III.

a [1]	R [2]	$R:R_0$ [3]	I [4]	$I:I_{max}$ [5]
+ 8	0,1	0,009	27,4	1,000
+ 9	1,1	0,081	27,0	0,986
+ 10	2,1	0,153	27,0	0,986
+ 11	3,1	0,225	26,2	0,956
+ 12	4,1	0,297	25,0	0,913
+ 13	5,1	0,369	24,0	0,875
+ 14	6,1	0,441	22,5	0,820
+ 15	7,1	0,513	21.5	0,785
+ 16	8,1	0,585	20,0	0,730
+ 17	9,1	0,657	19,2	0,665
+ 18	10,1	0,729	16,0	0,583
+ 19	11,1	0,801	14,0	0,510
+ 20	12,1	0,873	12,0	0,438
+ 21	13,1	0,945	9,5	0,346
+ 22	14,1	1,017	6,2	0,226
+ 23	15,1	1,080	4,8	0,175
+ 24	16,1	1,161	4,0	0,146
+ 25	17,1	1,233	3,0	0,109
+ 26	18,1	1,305	2,5	0,091
+ 27	19,1	1,377	2,2	0,080
+ 28	20,1	1,449	2,0	0,073
+ 29	21,1	1,521	1,8	0,066
+ 30	22,1	1,593	1,5	0,055

Diskussion der Ergebnisse. Man muß unterscheiden zwischen der Intensitätsverteilung, die man am Orte des Auffängers mißt, und der ihr zugrunde liegenden Helligkeitsverteilung am Ofenspalt. Bei kleinen Drucken (keine Wolkenbildung vorhanden) strahlt jedes Flächenelement des Ofenspaltes mit der gleichen Helligkeit (Moleküle/cm^2). Bei Vorhandensein einer Wolke wird die Helligkeit von Punkt zu Punkt verschieden sein, auch von Punkten außerhalb des Ofenspaltes kommen scheinbar noch Moleküle. Die Verteilung bleibt jedoch radialsymmetrisch um den Mittelpunkt des Ofenspaltes. Man kann sie also als eine Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt des Ofenspaltes beschreiben. Zweckmäßig wählt man als Einheit für r den Radius r_0 des Ofenspaltes. Die Aufgabe besteht darin, von der am Auffänger gemessenen Intensitätsverteilung auf die Helligkeitsverteilung am Ofenloch zu schließen. Die gemessene Intensität ist an jeder Stelle proportional dem Integral der Flächenhelligkeit H, erstreckt über die vom Auffänger aus durch den Abbildespalt sichtbare strahlende Fläche am Ofenloch. $I = \int H \mathrm{d}f$. Bei *kleinen* Drucken (*konstanter* Helligkeit des Ofenloches) ist an jeder Stelle die gemessene Intensität proportional der von dieser Stelle aus sichtbaren Fläche des Ofenloches. Daher muß man als Intensitätsverteilung, wenn man die Intensität als Funktion der Auf-

fängerstellung graphisch aufträgt, eine Halbellipse finden. Die Breite der Halbellipse wird zufolge der geometrischen Abbildung durch den Abbildespalt bestimmt durch den Durchmesser des Ofenloches sowie die Abstände des Ofenloches und des Auffängers vom Abbildespalt. Bei passend gewähltem Maßstab für die Intensität erhält man anstatt der Halbellipse einen Halbkreis. *Treten bei höheren Drucken Abweichungen von dem Halbkreis auf, so deuten sie auf das Vorhandensein einer Wolke.*

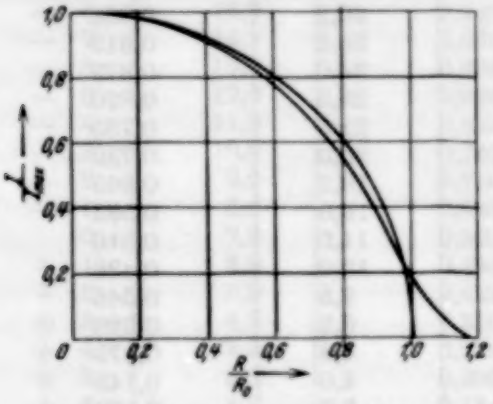


Fig. 3. Abweichungen der Intensitätsverteilung von der Kreisform infolge endlicher Breite des Abbildespaltes und des Auffängers.

Diese Überlegungen gelten streng nur bei völlig scharfer Abbildung, d. h. bei unendlich schmalem Abbildespalt. Hat der Abbildespalt eine endliche Breite, so treten Schwänze und geringe Abweichungen von der Kreisform auf (siehe Fig. 3). Dabei bleibt der Flächeninhalt F der veränderten Verteilung gleich der Fläche der ursprünglichen Verteilung, also des Halbkreises mit $R = I_{max}$. Diese Tatsache kann zur Bestimmung von R_0, der Länge, mit der der Radius des Ofenloches r_0 in der Auffängerebene abgebildet wird, benutzt werden.

Anmerkung. Man zeichnet die Intensitätsverteilung zunächst in einem beliebigen Maßstab auf. Z. B. Ordinate in Bruchteilen der Maximalintensität und Abszisse in Skt. des Auffängers. Die dann von der Kurve eingeschlossene Fläche sei F_0. Wähle ich einen Maßstab, der für die Ordinate γ-mal größer ist, so ist $F = \gamma F_0$. Ein Halbkreis mit $R = I_{max} = \gamma$ als Radius soll dieselbe Fläche einschließen. $F = \frac{1}{2}\pi\gamma^2$ oder $\gamma = \frac{2}{\pi}F_0$. Es ist $\gamma = R_0$, ausgedrückt in Skt. des Auffängers. Diese Bestimmung von R_0 ist genauer als die aus der geometrischen Abbildung folgende, wegen der ungenauen Kenntnis der in Betracht kommenden Maße. Innerhalb dieser Ungenauigkeit geben beide Verfahren denselben Wert.

Wir zeichnen die Intensitätsverteilung nunmehr, indem wir als Maßstab für die Ordinate das Verhältnis I/I_{max} und für die Abszisse das Verhältnis R/R_0 wählen. (R = Abstand des Auffängerdrahtes vom Mittelpunkt der Abbildung.) Fig. 4 zeigt die so erhaltenen Intensitätsverteilungen bei verschiedenen Drucken. Kurve I ist bei einem Kaliumdruck im Ofenraum von $0{,}68 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, Kurve II bei $13{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und Kurve III bei $97 \cdot 10^{-3}$ mm Hg aufgenommen. Die Kurven II und III zeigen eine

deutliche Abweichung gegen Kurve I. *Damit ist das Vorhandensein einer Wolke bei den angegebenen Drucken nachgewiesen!*

Form der Wolke. Über die räumliche Verteilung der Strahlungsquellen kann diese Methode ebensowenig etwas aussagen wie z. B. eine Lochkamera über die Anordnung leuchtender Körper. Man kann sich auf Grund der Meßergebnisse nur ein flächenhaftes Bild der Wolke machen. Man wird also lediglich aussagen können, die Wolke wirkt so, als ob nicht nur aus dem Ofenspalt selbst Moleküle herauskommen, sondern auch noch von

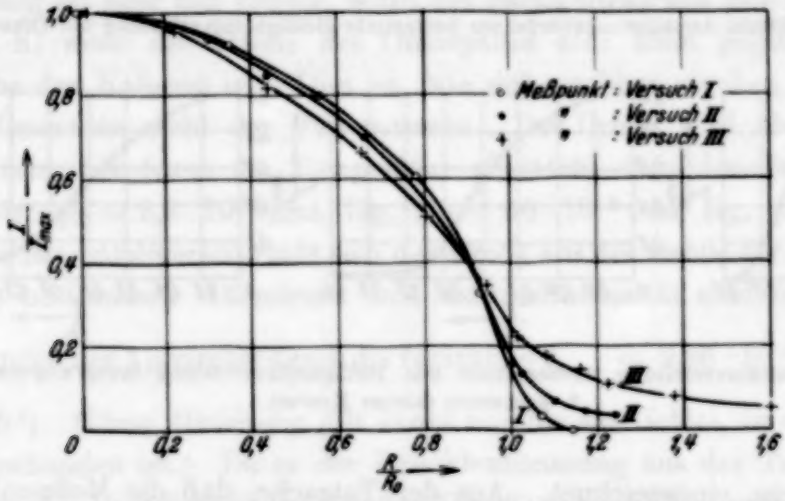


Fig. 4. Gemessene Intensitätsverteilungen der Meßreihen I, II, III.

anderen Stellen der Ofenspaltfläche. Man wird weiterhin angeben können, wie die Helligkeit vom Abstand r vom Mittelpunkt des Ofenloches abhängt.

Mit einem halb rechnerischen, halb zeichnerischen Annäherungsverfahren kann man aus der gemessenen Intensitätsverteilung am Auffänger die Helligkeitsverteilung am Ofenspalt berechnen. Die mit diesem Verfahren erfolgte Auswertung der Kurven ist in Fig. 5a zusammengestellt. Zur Probe, ob die benutzte Annäherung ausreichend war, wurde rückwärts aus der so berechneten Helligkeitsverteilung am Ofenspalt die zu erwartende Intensitätsverteilung am Auffänger berechnet.

Anmerkung. Das macht man mit dem Integral $I = \int H \, df$. Lege ich in die Ofenspaltebene ein rechtwinkliges Koordinatensystem (Nullpunkt im Mittelpunkt des Ofenloches, y-Richtung parallel dem Abbildespalt), so reduziert sich bei unendlich schmalem Abbildespalt das für die Intensität maßgebende Flächenintegral $I = \text{konst} \int H \, df$ zu $I = \text{konst} \int H \, dy$. Ist die Helligkeit H nur durch Zeichnung gegeben, ermittle ich $I = I(R)$ (R = Abstand des Auffängerdrahtes vom Mittelpunkt der Abbildung), indem ich für mehrere R die Helligkeit H als Funktion von y auftrage und graphisch integriere.

Die so gefundene Intensitätsverteilung wird mit der tatsächlich gemessenen verglichen. In der Fig. 5b sind die aus den Helligkeitsverteilungen (Fig. 5a) *berechneten* Intensitätsverteilungen ausgezogen, die Meßpunkte als

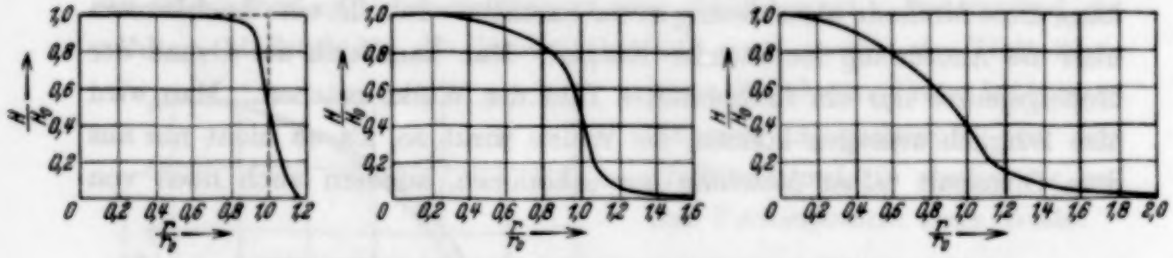


Fig. 5a. Mittels Annäherungsverfahren bestimmte Helligkeitsverteilung am Ofenspalt.

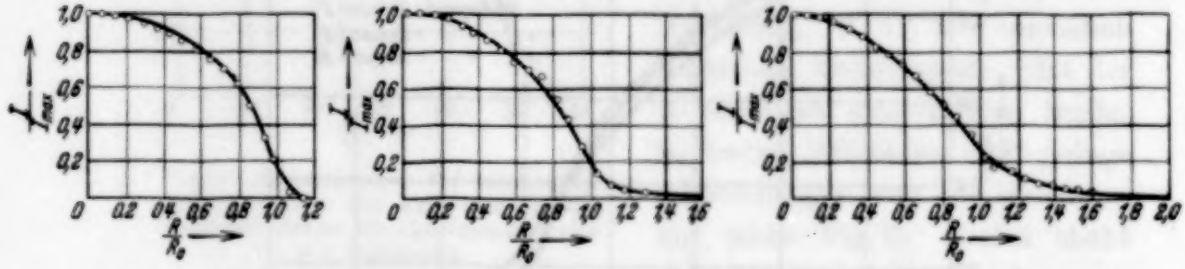


Fig. 5b. Intensitätsverteilung, 1. berechnet aus Helligkeitsverteilung (ausgezogene Kurve), 2. gemessen (kleine Kreise).

kleine Kreise eingezeichnet. Aus der Tatsache, daß die Meßpunkte sich mit geringer Streuung um die ermittelten Kurven gruppieren, darf man schließen, daß die Wolke die in der Fig. 5a gegebene Form hat. In der Fig. 6 sind die Helligkeitsverteilungen der 3 Kurven zusammengezeichnet. Man sieht, welcher Art der Einfluß der Wolke auf die Helligkeitsverteilung bei zunehmendem Kaliumdruck ist.

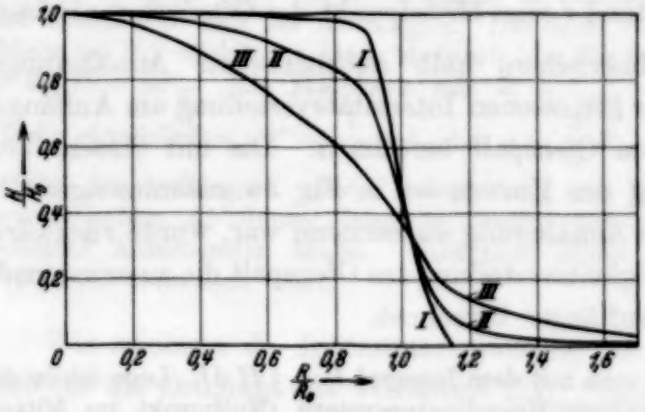


Fig. 6. Helligkeitsverteilung am Ofenspalt der Meßreihen I, II, III.

Es muß noch erwähnt werden, daß an den Messungen streng genommen noch eine Korrektion wegen der endlichen Breite des Abbildespaltes angebracht werden müßte, wodurch die Kurven etwas steiler abfallen würden. Da der allgemeine Verlauf der Kurven dadurch nicht wesentlich verändert

wird und der Nachweis der Wolke schon ohne diese Korrektion gelungen ist, wurde darauf verzichtet. Wieviel die Korrektion etwa ausmachen würde, erkennt man aus Betrachtung der Fig. 5a, Kurve I. Die ausgezogene Linie wurde in der oben angegebenen Weise aus der gemessenen Intensitätsverteilung bestimmt, die gestrichelt gezogene Linie gibt die theoretisch ermittelte Helligkeitsverteilung am Ofenspalt.

Drucke und mittlere freie Weglänge. Aus der Temperatur des Ofens läßt sich über die Dampfdruckkurve des Kaliums auf den herrschenden Druck im Ofen und damit auf die mittlere freie Weglänge schließen. Diese Betrachtung ist aber nur richtig, wenn der Sättigungsdruck sich einstellen kann, d. h. wenn die Fläche des Ofenspaltes sehr klein gegenüber der Oberfläche des Kaliums ist. Dies ist, wie sich nachher ergeben wird, bei meinen Versuchen nicht der Fall gewesen. Der Druck wird also kleiner gewesen sein, als durch die Temperatur ermittelt. Aus der Temperatur finden wir: $p_{\mathrm{I}} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $p_{\mathrm{II}} = 56 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $p_{\mathrm{III}} = 130 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Andererseits läßt sich der Druck aus der Größe der Maximalintensität bestimmen. Ofendruck und Maximalintensität sind zufolge der Abmessungen des Apparates durch die Gleichung $I_{\max} = 2{,}36 \cdot 10^{-4} \frac{p}{\sqrt{T}}$ Amp. verknüpft[1]). (Diese Gleichung gilt exakt nur für ein Gebiet, in dem keine Wolke vorhanden ist.) Da in der Druckbestimmung aus der Temperatur des Ofens die Unsicherheit wegen der Oberfläche des Kaliums enthalten ist, ist den mit der zweiten Methode gewonnenen Werten größeres Gewicht beizulegen. Mit dieser Methode sind folgende Werte gewonnen, die auch der Berechnung der freien Weglängen zugrunde gelegt sind:

$p_{\mathrm{I}} = 0{,}68 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $p_{\mathrm{II}} = 13{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $p_{\mathrm{III}} = 97 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.

Daß die Oberfläche des Kaliums zu klein für die Einstellung des Sättigungsdruckes gewesen ist, schließt man aus den beiden Druckbestimmungen für Versuch I. Die zweite Methode liefert einen erheblich kleineren Wert als Methode I, die Abweichung ist auf zu geringe Kaliumoberfläche zurückzuführen.

Die Bestimmung der mittleren freien Weglängen erfolgt angenähert aus den Dampfdrucken durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \frac{RT}{p} \sqrt[3]{\frac{9d^2}{16NM^2}}$$

(d = spezifisches Gewicht des festen Kaliums),

[1]) Otto Stern, ZS. f. Phys. **39**, 754, 1926.

die sich unter der Annahme, daß alle Moleküle ruhen bis auf eins, aus kinetischen Betrachtungen ergibt. Mißt man p in mm Hg, so erhält man $\lambda = 3{,}8\ T/p\ 10^{-6}$ cm. Daraus folgt: $\lambda_{\mathrm{I}} = 25$ mm, $\lambda_{\mathrm{II}} = 1{,}5$ mm und $\lambda_{\mathrm{III}} = 0{,}2$ mm.

Um dem Einwand zu begegnen, die Veränderung der Intensitätsverteilung sei auf die *streuende Wirkung eines Fremdgases* (schlechtes Vakuum) zurückzuführen, wurden weitere Messungen über die Wirkung eines solchen Fremdgases angestellt:

1. Trotz aller Reinigung des Kaliums läßt es sich nicht vermeiden, daß zu Beginn einer Versuchsreihe, auch bei den niedrigsten Ofentemperaturen, Gas, dem Anschein nach Wasserstoff, abgegeben wird. Dieser

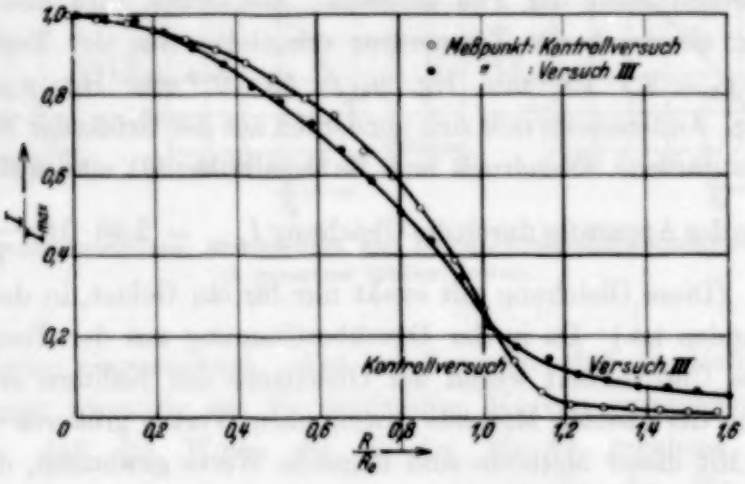


Fig. 7. Intensitätsverteilung bei einem aus dem Ofen stammenden Streugas. Druck im Ofenraum $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Zum Vergleich: Meßreihe III.

Umstand wurde für einen Kontrollversuch ausgenutzt. Es wurden bei einer niedrigen Temperatur, bei der noch keine Wolkenbildung vorhanden war ($\lambda = 6$ mm) und einem Streudruck im Ofenraum von $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg (also dem gleichen Druck wie er sich bei Versuch III eingestellt hatte), verschiedene Intensitätsverteilungen aufgenommen. In Fig. 7 ist eine dieser Intensitätsverteilungen im Vergleich mit der Intensitätsverteilung von Versuch III aufgezeichnet. Bei diesem Kontrollversuch herrschen also bezüglich des Streugases ganz dieselben Verhältnisse wie beim Versuch III, jedoch ist der Druck des Kaliumdampfes sehr viel kleiner als bei diesem. Aus dem Vergleich der beiden Intensitätsverteilungen sieht man, daß die Schwänze bei III jedenfalls zur Hauptsache durch Wolkenbildung und nicht durch Streugas verursacht sind.

2. Eine andere Betrachtung führt zum selben Resultat. Wenn die Schwänze auf der Wirkung eines streuenden Gases beruhen würden, müßte die Intensität an einer beliebigen Stelle des Schwanzes bei konstantem Streudruck proportional zum Ofendruck steigen. In den Intensitätsverteilungen ist das Verhältnis I/I_{max} aufgetragen. Da I_{max} proportional zum Ofendruck ansteigt [1]) [exakt gilt dies nur im Gebiet kleiner Ofendrucke solange molekulare Strömungsgesetze gelten, im Übergangsgebiet (Wolke) darf man das Gesetz nur als Annäherung betrachten], müßten die Schwänze immer dieselbe Form behalten. Ein Vergleich der Kurven lehrt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die Intensität der Schwänze stärker ansteigt als der Ofendruck. Beruhen die Schwänze auf reiner Wolkenbildung, müßte die Intensität der Schwänze in erster Näherung wie das Quadrat des Ofendruckes zunehmen. (Streuung ist proportional der Strahlintensität und der Dichte der Wolke, diese ist aber auch abhängig von der ausströmenden Kaliummenge.) Zur Untersuchung dieser Frage ist in Fig. 8 die Intensität an der Stelle R/R_0=1,2 in Teilen der Maximalintensität als Funktion der Maximalintensität aufgetragen. Da I_{max} in erster Näherung proportional zum Ofendruck p ist, müßten wir bei quadratischer Abhängigkeit der Schwanzintensität (Wolke) vom Ofendruck eine geneigte Gerade, bei linearer Abhängigkeit derselben (Streuung am Fremdgas) eine Gerade parallel zur x-Achse erhalten. Wenn die Werte, die aus 14 Meßreihen stammen, auch stark streuen, so ist doch zu ersehen, daß von einer Parallelen zur x-Achse nicht die Rede sein kann.

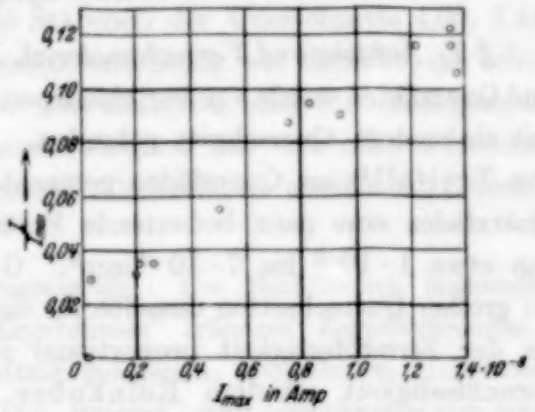


Fig. 8. Intensität des Schwanzes an der Stelle $\frac{R}{R_0} = 1{,}2$ in Abhängigkeit vom Ofendruck. Meßergebnisse aus 14 Meßreihen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Otto Stern, von dem auch die Anregung zu dieser Arbeit ausgeht, und Herrn Dr. Knauer danke ich für die fördernden Ratschläge und das rege Interesse, das sie dem Fortgang der Arbeit jederzeit entgegengebracht haben.

[1]) Otto Stern, ZS. f. Phys. **39**, 754, 1926.

Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit homogener Glasstäbe.

Von **Karl Wirtz** in Halle a. d. Saale.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1934.)

Es werden die Ergebnisse von Zerreißversuchen an geschliffenen und polierten homogenen Glasstäben mitgeteilt, also an Stäben mit genau übereinstimmender Volumen- und Oberflächenbeschaffenheit. Die Höchstwerte der Zerreißfestigkeit werden vom Querschnitt unabhängig gefunden. Ferner ergeben die Versuche das Auftreten einer gleichfalls vom Querschnitt unabhängigen häufigsten absoluten Spiegelgröße.

§ 1. Aufgabe und Versuchsmaterial. Für die Zerreißfestigkeit von Glas- und Quarzfäden wurde von verschiedenen Autoren eine bedeutende Zunahme mit sinkendem Querschnitt gefunden. Die ersten Feststellungen wurden von Trelfall[1]) an Quarzfäden gemacht. Griffith[2]) fand bei Glas- und Quarzfäden eine ganz bedeutende Festigkeitszunahme bei Querschnitten von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ bis $7 \cdot 10^{-6}$ mm². Gehlhoff und Thomas[3]) stellten bei großen Querschnitten dasselbe für die Biegungsfestigkeit von Glas fest, die der Zerreißfestigkeit proportional ist. Ähnliche Ergebnisse für die Zerreißfestigkeit erhielten Reinkober und Brümmel[4]) an Glas- und Quarzfäden, Gooding[5]) an Glasfäden und Jenckel[6]) an Kolophonium- und Selenglasfäden. K. H. H. Müller[7]) bestätigte diese Ergebnisse an Glasstäben der verschiedensten Zusammensetzung bei Querschnitten von etwa 0,5 bis 4,0 mm².

Griffith hat in seiner Arbeit zur Erklärung dieser Erscheinung zwei Gründe angegeben. Einmal nimmt er an, daß die Größe der Inhomogenitäten, die als Stellen größter Spannungskonzentration den Ort bestimmen, an dem der Bruch einsetzt, durch kleinere Querschnitte mehr und mehr verringert wird. Zweitens vermutet er die Existenz einer festeren Oberflächenschicht, deren Anteil am Querschnitt mit sinkendem Durchmesser zunimmt.

Das Material aller vorgenannten Untersuchungen bestand aus gezogenen Stäbchen oder Fäden, an denen beide Ursachen wirksam sein können. Es war daher von Interesse, die Querschnittsabhängigkeit der Zerreiß-

---

[1]) R. Threlfall, Phil. Mag. (5) **30**, 99, 1890. — [2]) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. London (A) **221**, 180, 1920. — [3]) G. Gehlhoff u. M. Thomas, ZS. f. techn. Phys. **7**, 109, 1926. — [4]) O. Reinkober u. G. Brümmel, Phys. ZS. **32**, 243, 1931. — [5]) E. I. Gooding, Journ. Soc. Glass Techn. **16**, 145, 1932. — [6]) E. Jenckel, ZS. f. Elektrochem. **38**, 569, 1932. — [7]) K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 451, 1931.

festigkeit bei solchen Stäbchen zu untersuchen, bei denen mindestens einer dieser Gründe wegfiel. Das Material der nachstehend beschriebenen Versuche bestand aus geschliffenen und polierten Stäbchen aus der gleichen Platte des optisch homogenen Schott-Glases Nr. 21282, deren Herstellung durch die Firma Schott & Gen. in Jena wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. E. Berger verdanken. Da sowohl das Material als auch die Oberflächenbearbeitung bei allen Stäbchen gleich waren, beruht ihre einzige Verschiedenheit zuverlässig auf dem Querschnittsunterschied. Ob eine Auswahl der Stäbchen beim Schleifen dadurch stattfand, daß dünnere Stäbchen mit Inhomogenitäten oberhalb einer bestimmten Größe zerbrachen, welche bei größeren Querschnitten noch nicht zum Bruch geführt hätte, blieb unbekannt. Es wurden etwa je 65 Stäbchen der Querschnitte 4,00, 1,44, 0,64, 0,25 mm² zerrissen. Die Versuchsvorrichtung war dieselbe, die schon bei Müller beschrieben worden ist. Das Einkitten aller Stäbchen geschah mit Siegellack. *Die Belastungsgeschwindigkeit war bei allen Versuchen konstant* und betrug etwa 57 g/sec mm². Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

§ 2. Absolute und relative Spiegelgröße. Die Reißflächen bestanden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Zerreißversuche [1]) aus einem senkrecht zur Zugrichtung gelegenen, spiegelnden und einem hierzu geneigten, gefurchten Teil. Der „Spiegel" ging ausnahmslos von einer am Rande der Reißfläche gelegenen Oberflächeninhomogenität des Stäbchens aus, und zwar teils von einer Ecke und teils von einer Seite der Reißfläche. Die Eckenspiegel sind etwas häufiger als die Seitenspiegel. In der Tat zeigt auch die mikroskopische Betrachtung der Stäbchen, daß die Stäbchenkanten bei der Herstellung sichtbare Beschädigungen erlitten hatten [2]).

Die *absoluten Spiegelgrößen* häufen sich *um einen bei allen Querschnitten gleichen Wert*, an dem Ecken- und Seitenspiegel etwa gleich zahlreich beteiligt sind. Tabelle 1 zeigt diese Tatsache an einer Statistik der absoluten Spiegelgrößen. Man sieht, daß bei allen Stäbchenquerschnitten eine Häufung der Werte zwischen 0,15 und 0,30 mm² vorhanden ist, was beim größten Querschnitt einer relativen Spiegelgröße von etwa 3,8 bis 7,5% und beim kleinsten von etwa 60 bis 100% entspricht. Bei den kleinsten Stäbchen war also durchweg der größte Teil der Reißfläche spiegelnd.

---

[1]) A. Winkelmann u. O. Schott, Wiedemanns Ann. **51**, 718, 1894; H. Kamerlingh Onnes u. C. Braak, Comm. Leiden **9**, Nr. 106, 1906; G. Gehlhoff u. M. Thomas, l. c.; K. H. H. Müller, l. c.; G. Apelt, ZS. f. Phys. **91**, 336, 1934; G. Thierbach, ebenda **91**, 344, 1934 u. a. — [2]) Vgl. auch W. Mangler, ZS. f. Phys. **93**, 173, 1934.

Da das Stäbcheninnere in allen Fällen gleichartig beschaffen war, kann man aus dem Auftreten einer häufigsten absoluten Spiegelgröße schließen, daß die erzeugenden äußeren Inhomogenitäten um eine bei allen Stäbchen gleiche Größe schwanken, welche durch den mechanischen Schleifvorgang bedingt sein dürfte.

In der Tabelle 1 fällt ein nochmaliges Anwachsen der Spiegelhäufigkeiten bei den jeweils größten Spiegeln auf. Diese *Bevorzugung der großen relativen Spiegel* kann nicht mit bestimmten Oberflächeninhomogenitäten in Verbindung gebracht werden; sie kann durch die während der Spiegelbildung selbst veränderte Spannungsverteilung der Glasstäbe gedeutet werden.

Tabelle 1. Häufigkeitsverteilung der absoluten Spiegelgrößen der vier untersuchten Stäbchenquerschnitte.

Absolute Spiegelgröße s in mm²	Querschnitt q			
	4,00 mm²	1,44 mm²	0,64 mm²	0,25 mm²
0,00—0,15	5	11	9	24
0,15—0,30	19	15	18	43
0,30—0,45	9	10	16	
0,45—0,60	8	3	11	
0,60—0,75	2	5	9	
0,75—0,90	2	1		
0,90—1,05	0	3		
1,05—1,20	2	5		
1,20—1,35	0	8		
1,35—1,50	0	3		
1,50—2,00	0			
2,00—2,50	1			
2,50—3,00	3			
3,00—3,50	3			
3,50—4,00	7			

§ 3. Die Zerreißfestigkeit. Die Zerreißfestigkeit Z wird in der üblichen Weise als Verhältnis von Zerreißbelastung L zu Querschnitt q definiert[1]). Die über sämtliche Versuche *gemittelte Zerreißfestigkeit* ist in Tabelle 2 für die verschiedenen Stäbchenarten angegeben; innerhalb der beträchtlichen Streuung der Einzelwerte *nimmt sie mit wachsendem Querschnitt ab.* Die in § 1 erwähnte Abnahme der Zerreißfestigkeit mit ansteigendem Stabquerschnitt bleibt demnach auch bestehen für Stäbe mit übereinstimmender Volumen- und Oberflächenbeschaffenheit. Im Gegensatz zu allen früheren

[1]) In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. Mangler (ZS. f. Phys. **93**, 173, 1934) ist es auch bei den vorliegenden Versuchen an geschliffenen Glasstäben nicht möglich, die Zerreißfestigkeiten in der Form $Z = Z_0(1 - s/q)$ darzustellen, wo Z_0 eine Materialkonstante des Glases ist.

Feststellungen zeigt sich jedoch, daß unter den hier verwirklichten Bedingungen *die Höchstwerte der Zerreißfestigkeiten vom Querschnitt unabhängig sind* (Tabelle 2).

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit und Stäbchenquerschnitt.

q in mm²	Zerreißfestigkeit in kg/mm²		
	Gemittelt für alle s	Gemittelt für die häufigsten s $0{,}150 \leq s \leq 0{,}225$	Höchstwerte
4,00	6,69 ± 2,03 (60)	8,55 ± 1,37 (12)	10,00
1,44	7,05 ± 2,34 (63)	8,17 ± 0,85 (10)	11,30
0,64	7,23 ± 1,60 (63)	8,42 ± 0,90 (9)	10,30
0,25	8,16 ± 1,48 (66)	7,88 ± 1,56 (26)	11,30

Die Anzahl der gemittelten Versuche ist in Klammern beigefügt.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Zerreißwerten Z und den zugehörigen relativen Spiegelgrößen s/q ist für die untersuchten Querschnitte in den Fig. 1 bis 4 wiedergegeben (sogenannte „Materialkurven"). Die Versuchspunkte liegen innerhalb bestimmter Streifen der $(Z, s/q)$-Ebenen.

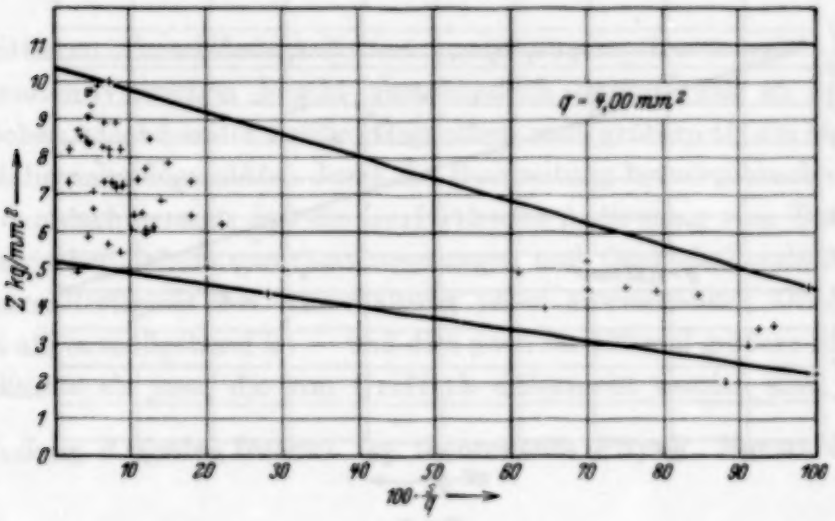


Fig. 1.

Fig. 1 bis 4. Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit Z und relativer Spiegelgröße s/q.

Bei festgehaltenem Stäbchenquerschnitt nimmt die Zerreißfestigkeit demnach allgemein mit zunehmender relativer Spiegelgröße ab. Mit abnehmendem Stäbchenquerschnitt verschieben sich die Streustreifen etwas nach größeren Zerreißwerten; nach oben hin bleiben sie jedoch stets begrenzt durch den konstanten Höchstwert der Zerreißfestigkeit.

Wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, sind die *häufigsten absoluten Spiegelgrößen vom Stäbchenquerschnitt unabhängig.* Wenn man die zugehörigen Versuche herausgreift, so sind *auch ihre Zerreißfestigkeiten im Mittel vom Stäbchenquerschnitt unabhängig* (*Tabelle 2*). Die in den Fig. 1

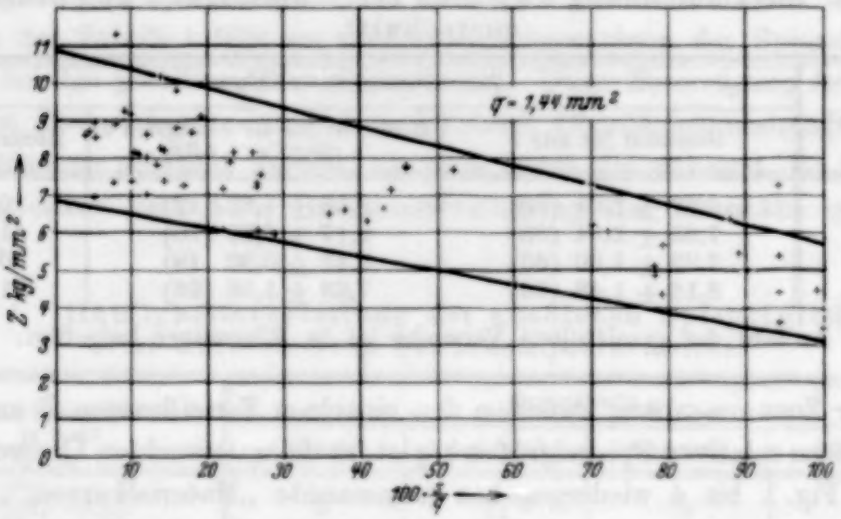


Fig. 2.

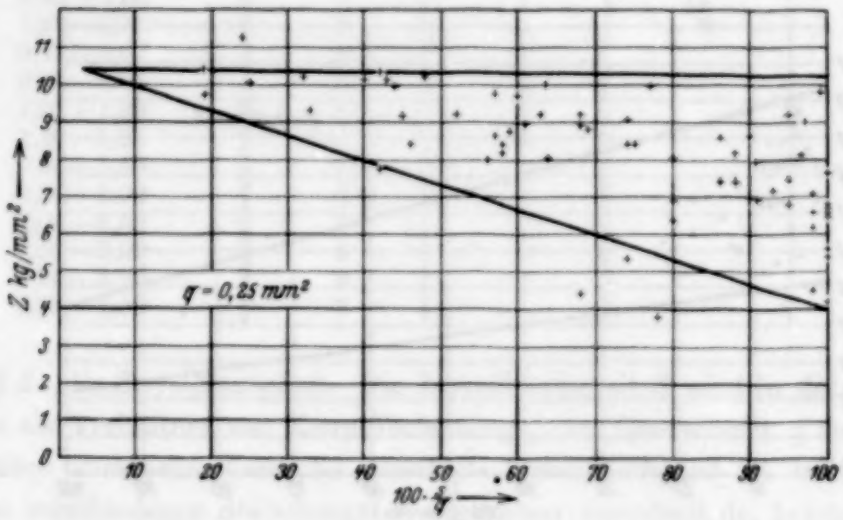


Fig. 3.

bis 4 dargestellte Form der Streubereiche sämtlicher Versuchsergebnisse wird demnach lediglich durch die mit den übrigen Spiegelgrößen zusammenhängenden Festigkeitswerte hervorgerufen.

Bei den hier untersuchten optisch homogenen Glasstäben mit geschliffenen und polierten Oberflächen entsprechen demnach den häufigsten absoluten Spiegelgrößen gleiche mittlere Zerreißfestigkeiten. Würde es

möglich sein, durch die Bearbeitung Stäbchen zu erhalten, die nur die diesen häufigsten absoluten Spiegelgrößen entsprechenden Oberflächeninhomogenitäten besitzen, so würden ihre Zerreißfestigkeiten vom Querschnitt unabhängig sein, solange die häufigste absolute Spiegelgröße vom Stäbchenquerschnitt nicht unterschritten wird. Die beobachtete Abnahme

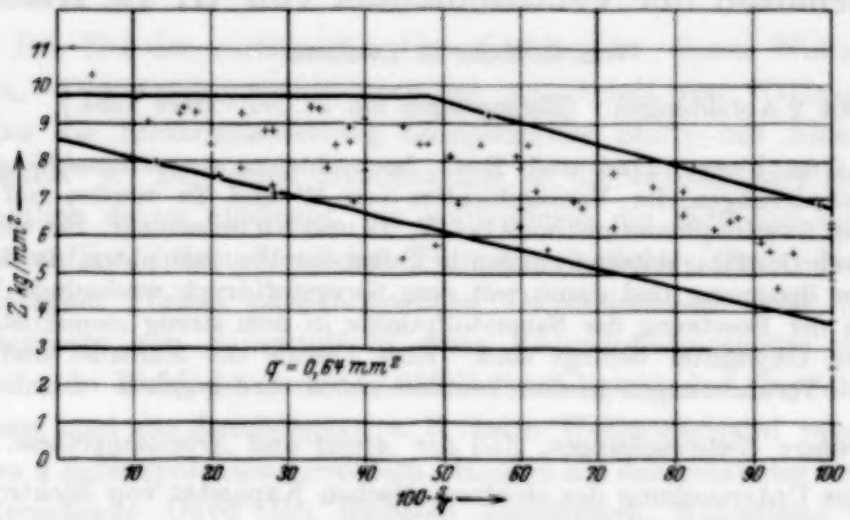


Fig. 4.

der mittleren Zerreißfestigkeit mit ansteigendem Querschnitt bei den vorliegenden Versuchen beruht ausschließlich darauf, daß an Stäbchenoberflächen zunehmender Größe gelegentlich auch gröbere als die häufigsten Oberflächeninhomogenitäten durch die Bearbeitung hervorgebracht werden. Es ist demnach gezeigt, daß die Griffithsche Auffassung vom Zusammenhang zwischen Inhomogenitätsabmessungen und Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit bei Ausschaltung jeder abweichenden Oberflächenschicht allein maßgebend ist — und dies noch für 100mal größere Stäbchenquerschnitte als jene, die von Griffith untersucht worden sind.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik, November 1934.

(Mitteilung aus dem Technischen Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Der Einfluß der Sauerstoffbeladung auf das elektrische Verhalten der Ventilschichten von W, Ta, Nb.

Von **O. Mohr** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1934.)

Die von Güntherschulze und Betz beobachteten spannungsabhängigen Kapazitätsänderungen der Ventilschichten von W und Ta werden mit der sogenannten Zweifrequenzenmethode bei W, Ta und Nb untersucht. Sie werden erklärt durch Leitfähigkeitsänderungen in Teilen der Ventilschichten, die durch die mit der Spannung und damit mit dem Sauerstoffdruck wechselnde Vollständigkeit der Besetzung der Sauerstoffpunkte in dem streng monokristallin aufgebauten Oxydgitter bedingt sind. Eine Theorie des Aufbaues und der Veränderungen in den Ventilschichten wird gegeben.

1. Frühere Untersuchungen, Ziel der Arbeit und Arbeitshypothese.

Bei der Untersuchung der elektrostatischen Kapazität von Elektrolytkondensatoren, deren Dielektrikum aus den Oxyden von Ta und W bestand, wurde von Güntherschulze und Betz[1]) beobachtet, daß diese Kapazität bei Belastung mit pulsierender Gleichspannung von dem Momentanwert der Spannung abhängig war. Bei näherer Untersuchung in einer Arbeit „Die Konstanz der Dielektrizitätskonstanten bei extrem hohen Feldstärken“[2]) wurde bei Wolfram bei Sinken der Spannung von voller Formierungsspannung auf wenige Volt eine Kapazitätszunahme auf das 2,1fache gefunden. Daß diese Kapazitätsänderung keinesfalls durch Änderung der Schichtdicke, etwa durch außerordentlich schnelle Auflösung und Wiederbildung erklärt werden konnte, wurde einwandfrei nachgewiesen. Die Vermutung, daß diese Kapazitätsänderung bedingt sei durch Änderung der Dielektrizitätskonstanten in der Oxydschicht, ließ sich begründen durch die in den Schichten herrschende, außerordentlich hohe Feldstärke, die weit über den sonst experimentell erreichbaren Feldstärken lag. Änderungen der Dielektrizitätskonstanten hätten aber auch eine Veränderlichkeit des Brechungsindex und damit ein Umschlagen der Interferenzfarbe der Oxydschicht bei Spannungsänderungen bedingt. Dieser Farbenumschlag der Oxydschichten wurde nie beobachtet, hätte aber, wie die Rechnung zeigte, leicht festzustellen sein müssen. Güntherschulze und Betz

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931. — [2]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **71**, 106, 1931.

kamen daher zu dem Schluß, daß ein zunächst nicht erklärbarer Widerspruch dadurch vorliege, daß die gemessenen elektrischen Kapazitätsänderungen einerseits eine Veränderlichkeit der Dielektrizitätskonstanten forderten, daß aber andererseits nach den optischen Beobachtungen an den Ventilschichten eine solche Änderung der Dielektrizitätskonstanten nicht möglich sein konnte.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, diesen Widerspruch zu lösen. Den Ausgangspunkt dazu bot eine Arbeit von Wilfried Meyer „Über die Elektrizitätsleitung anorganischer Stoffe mit Elektronenleitfähigkeit“[1]). Bei vielen Metalloxyden ist die Leitfähigkeit ganz außerordentlich davon abhängig, wie vollkommen die Zahl der vorhandenen Sauerstoffionen der chemischen Formel entspricht. Im Gebiet der der chemischen Formel nahekommenden Oxydationsstufe läßt sich durch Eintempern von Sauerstoff in einer Sauerstoffatmosphäre durch entsprechende Wahl des Druckes die Vollständigkeit der Oxydation beeinflussen, und die Leitfähigkeit z. B. beim Wolframtrioxyd reversibel um bis zu 6 Zehnerpotenzen verändern. Hierbei hat das genau der Formel WO_3 entsprechende Oxyd den höchsten spezifischen Widerstand von etwa 10^{12} Ohm · cm. Die diese Widerstandsänderungen bewirkenden Sauerstoffmengen sind ganz außerordentlich gering, und entsprechen dabei in keinem Falle einer Umwandlung im chemischen Sinne, die sich durch eine andere Formel ausdrücken ließe. Die Arbeit von Wilfried Meyer galt weniger der Untersuchung dieser Leitfähigkeitsänderungen, als der Messung der Konstanten für die Gleichung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes dieser Halbleiter. Ähnliche Ergebnisse erhielten unter anderen Le Blanc und seine Mitarbeiter bei einer Anzahl weiterer Metalloxyde[2]).

Wenn man auch das Verhalten der von Wilfried Meyer untersuchten Sinterkörper nicht direkt mit dem der anodisch erzeugten Wolframtrioxydschichten vergleichen darf, so geben die Erscheinungen doch einen Anhalt, die von Güntherschulze und Betz beobachteten Kapazitätsänderungen statt durch eine Veränderlichkeit der Dielektrizitätskonstanten durch Änderungen in der Schicht zu erklären. Beim Wachstum einer elektrolytisch erzeugten Oxydschicht auf einem Ventilmetall wird das Sauerstoffionengitter durch die extrem hohe Feldstärke durch das Metallionengitter hindurch nach dem Metall hin geschoben[3]). Von dem Elektrolyten her, aus dem die

[1]) Wilfried Meyer, ZS. f. Phys. **85**, 278, 1933. — [2]) M. Le Blanc u. H. Sachse, Leipz. Ber. Math.-Phys. Klasse **82**, 133, 1930; **82**, 153, 1930; Ann. d. Phys. (5) **11**, 727, 1931; **17**, 334, 1933. — [3]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

Sauerstoffionen stammen, steht die Schicht also unter einem außerordentlich hohen Sauerstoffdruck, der damit das ausschließliche Vorhandensein des hervorragend gut isolierenden Wolframtrioxyds von der genauen Zusammensetzung WO_3 bedingt. Dieser Formierungsvorgang hört bei Anlegen konstanter Formierungsspannung erst nach Tagen und nur bei absoluter Unlöslichkeit des Wolframtrioxyds im Elektrolyten auf.

Die Verschiebung des Sauerstoff- und Metallionengitters kann durch Absenken der Spannung auf einen niederen Wert plötzlich zum Stillstand gebracht werden. An der Grenze zwischen Metall und Oxydschicht geht aber die Oxydation zuerst einmal weiter, es wird Sauerstoff verbraucht und infolgedessen die Schicht, an der der Sauerstoff verbraucht wird, gut leitend. Der isolierende, als Dielektrikum des Kondensators wirkende Teil der Oxydschicht wird dünner und die Kapazität steigt. Da aber noch eine verminderte Spannung am Kondensator liegt, nimmt die Feldstärke im isolierenden Teil der Schicht zu, und zwar so lange, bis die Feldstärke gerade wieder dazu ausreicht, die beiden Gitter gegeneinander zum Gleiten zu bringen. Es stellt sich also zu jeder unterhalb der Formierungsspannung liegenden Spannung eine bestimmte Kapazität ein. Diese Arbeitshypothese soll durch Versuche näher geprüft werden.

II. Die Untersuchungsmethode.

Die Grundlagen zu der benutzten, sogenannten Zweifrequenzenmethode wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Kluge vom Institut für Schwachstromtechnik angegeben. Durch niederfrequente, pulsierende Gleichspannung werden die zu messenden Kapazitätsänderungen erzeugt. Gemessen werden sie dadurch, daß der Elektrolytkondensator gleichzeitig in einen zweiten Kreis gelegt wird, in dem ein Wechselstromgenerator von etwa 1250 Hertz bei einem Spannungsscheitelwert von etwa 1 Volt einen Strom erzeugt, der durch geeignete Wahl der restlichen Widerstände praktisch nur von der jeweiligen Größe des Elektrolytkondensators abhängt. Durch Aussiebung wird dieser 1250 Hertz-Strom dann einem Verstärker zugeführt, dessen Ausgangsamplitude in jedem Moment ein Maß für die Kapazität ist. Fig. 1 zeigt das Schaltbild.

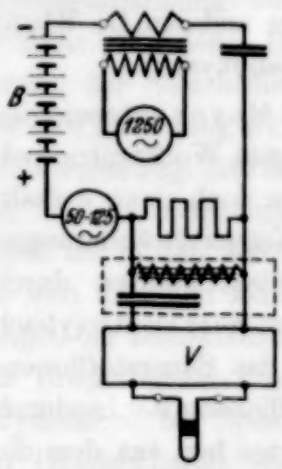


Fig. 1. Schaltung der Zweifrequenzenmethode.

III. Durchgeführte Messungen.

A. Aufbau und Herstellung des Elektrolytkondensators. Herr Dr. Friedrich von der Osram Kom.-Ges. hatte die Freundlichkeit, ein Niobblech von 32 × 59 × 0,1 mm³, sowie Wolframstäbe von 4 mm Durchmesser und 200 mm Länge zur Verfügung zu stellen. Bei den Tantaluntersuchungen wurden ebenfalls Stäbe von 4 mm Durchmesser und 200 mm Länge verwendet. Die Tantalstäbe wurden zur Erzielung einwandfreier Oberflächen in der Drehbank mit Polierpapier auf Hochglanz poliert. Bei Wolfram und Niob mußte aus Gründen der Materialersparnis auf Hochglanzpolitur verzichtet werden. Eine Oberflächenausmessung wäre bei Niob, wie sich später zeigen wird, überhaupt unmöglich gewesen. Da es aber nur auf die Kapazitätsänderungen ankam, und diese bei der Auswertung dann auch nur prozentual ausgedrückt wurden, bringen diese Unsicherheiten in der Oberflächenbestimmung keine Fehler in die eigentliche Messung herein.

Das Beseitigen der Randstörungen an der Eintauchstelle des Ventilmetalls in den Elektrolyten und die Verminderung der dadurch entstehenden Restströme bereitete bei Wolfram und Niob einige Schwierigkeiten. Bei Tantal wurde über die Eintauchstelle ein straff sitzender Gummiring geschoben und dadurch eine einwandfreie Abdeckung erzielt. Die Wolframstäbe erhielten am oberen Ende durch eine Vorformierung bis etwa 90 Volt einen Überzug, der die Eintrittsstelle gut abdeckte, und eine ziemlich weitgehende Verminderung des Reststromes bewirkte. Diese Schutzüberzüge wurden zuerst wesentlich länger hergestellt als sie für die eigentliche Messung benötigt wurden. Die nicht erforderlichen Teile des Schutzüberzuges wurden durch Eintauchen in Natronlauge leicht abgeätzt, der Stab sorgfältig gewässert und dann unmittelbar vor der Formierung noch in Alkohol abgeschwenkt. Bei Niob wurde der weitaus größte Teil des Bleches auf die Untersuchungsspannung formiert, das Blech getrocknet und dann nur soweit eingetaucht, bis sich eine Maximalkapazität von etwa 4 Mikrofarad ergab, die für die Zweifrequenzenmethode erwünscht war.

Da der Widerstand im Elektrolyten auf ein Minimum gebracht werden sollte, wurden zu beiden Seiten der Ventilelektroden großflächige Gegenelektroden aus Aluminium angeordnet. Der Abstand zwischen Blechelektroden und Gegenelektroden betrug 5 mm, zwischen Stabelektroden (Stabmitte) und Gegenelektroden 10 mm. Als Elektrolyt wurde 2 n Salpetersäure benutzt. Sie befand sich in einem Reagensglas von 35 mm Durchmesser und dieses in einer Kältemischung oder in einem Wasserbad.

B. Messungen. Die Kapazitätsänderungen der Ventilschichten wurden untersucht in Abhängigkeit von:

1. Der Art des Ventilmetalls (W, Ta, Nb).

2. Alter und Dicke der Schicht (Formierungsspannung), Temperatur und Frequenz der kapazitätsändernden Spannung.

Dabei wurde der Einfluß jeder Veränderlichen der zweiten Gruppe auf jedes Ventilmetall (Veränderliche der ersten Gruppe) untersucht und es war für jeden Versuchspunkt eine Oszillographenaufnahme erforderlich, wobei allerdings einige Aufnahmen doppelt benutzt werden konnten. Bei allen Versuchen mit pulsierender Gleichspannung von 50 Hertz wurde eine volle Periode in zehn Intervallpunkten ausgemessen. Bei Versuchen mit höheren Frequenzen der pulsierenden Gleichspannung konnte diese nicht wesentlich über 125 Hertz gesteigert werden, ohne daß durch Oberwellen die eigentliche Kapazitätsmessung erheblich gestört und gefälscht wurde. Die Frequenzabhängigkeit der Kapazitätsänderungen wurde daher nur bei 50 und 125 Hertz bestimmt, wobei die Ausmessung der Kapazitätswerte im letzteren Falle über mehrere Perioden vorgenommen und zur Elimination der Störungen durch Oberwellen der 125 Hertz-Wechselspannung graphisch gemittelt wurde. Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses war der Untersuchungsbereich bei Wolfram auf das Intervall von 0 bis etwa 25° C beschränkt, da bei höheren Temperaturen die Leckströme an der Wolframoxydschicht (begünstigt durch die zur Erzielung geringen Elektrolytwiderstandes erforderliche Säurekonzentration von etwa 2 n) die korrekte Messungsdurchführung verhinderten. Versuche, den Temperaturbereich durch Messungen unter 0° C zu erweitern, zeigten, daß die Kapazitätsänderungen dadurch nur wenig beeinflußt wurden.

Aus meßtechnischen Gründen können die Versuche mit Formierungsspannungen unter 20 Volt schlecht durchgeführt werden. Bei Wolfram ließen sich in den angegebenen Elektrolyten die Restströme bei Formierungsspannungen über 60 Volt nicht auf die erforderlichen geringen Werte herunterbringen, und bei Tantal war die höchste benutzte Formierungsspannung 100 Volt, weil die Apparatur keine größere Wechselspannungsamplitude hinter der Glättungseinrichtung als 50 Volt lieferte. Bei Niob verlief die Formierung bis 80 Volt glatt, bei 100 Volt Formierungsspannung bildete sich nach einiger Zeit ein nach dem Trocknen mechanisch leicht zu entfernender weißer Überzug, scheinbar aus einer anderen Modifikation des Nioboxyds, dessen Auftreten mit einer geringen Zunahme des Reststromes verbunden war. Die Messung konnte aber noch durchgeführt werden. Unter Alter der Schicht wurde die Zeitdauer verstanden, während

der die Schicht nach Absinken des Reststromes auf etwa 0,1 mA/cm² ohne Unterbrechung an voller Formierungsspannung lag. Die Versuche wurden bis auf Alterungen von 36 Stunden ausgedehnt, und die Messungen zur Bestimmung des Einflusses der anderen Veränderlichen nach einer Alterung von etwa 20 Stunden vorgenommen, nach der die durch die Messungen bedingten Zeitunterschiede keinen merkbaren Einfluß mehr zeigten. Bei der Veränderung der Formierungsspannung wurde nicht die Ventilmetalloberfläche, sondern die Kapazität der Ventilelektrode auf einem Maximalwert von etwa 4 Mikrofarad konstant gehalten. Um

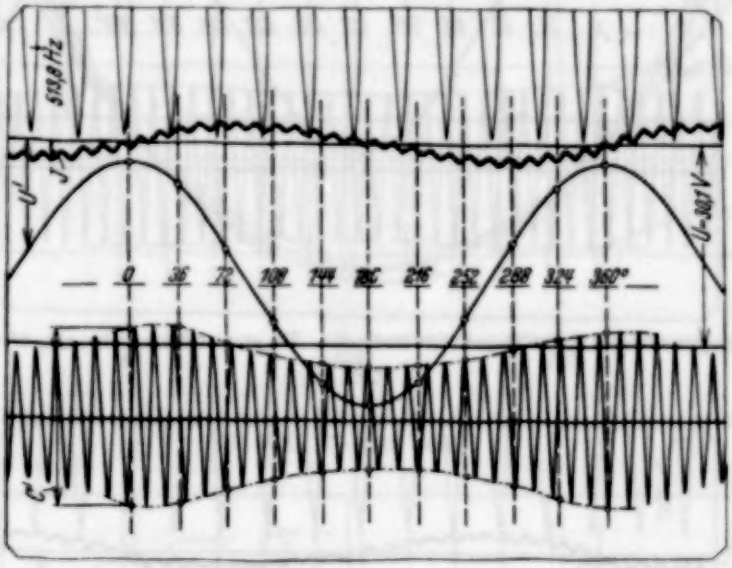


Fig. 2. Oszillogramm der Zweifrequenzenmethode. W etwa 20 Stunden alt, 0° C, $U_f = 40$ Volt, $f = 50$ Hz.

vergleichbare Werte für die Kapazitätsänderung zu erhalten, wurden die Werte der Momentankapazität für jedes Oszillogramm in Prozenten einer aus dem Oszillogramm ermittelten mittleren Kapazität C_{mittel} ausgedrückt. In den Fig. 2, 3 und 4 sind Oszillogramme von den drei Ventilmetallen wiedergegeben. Die Zeit läuft von links nach rechts. Die obere Waagerechte ist die Nullinie für den Strom (I) und die Spannung (U'), wobei der erstere von der Nullinie positiv nach oben, die letztere nach unten zu messen ist. Oberhalb der Nullinie sind die Zeitmarken mit einer Frequenz von 513,8 Hertz geschrieben. In der unteren Diagrammhälfte sind um eine zweite Nullinie die Amplituden der 1250 Hertz-Stromkomponente, wie sie am Verstärkerausgang auftreten, und direkt ein Maß für die Augenblickskapazität sind, aufgezeichnet. Der Abstand der beiden Umhüllungskurven voneinander, die um diesen 1250 Hertz-Strom gezeichnet sind, ist ein Maß der Momentankapazitäten. Dadurch, daß man den Abstand der beiden

Umhüllenden voneinander und nicht gegen die Nullinie mißt, eliminiert man eine durch unvollkommene Aussiebung etwa noch vorhandene 50 Hertz-Komponente. In der Spannungskurve U' ist nur die 50 Hertz-Komponente

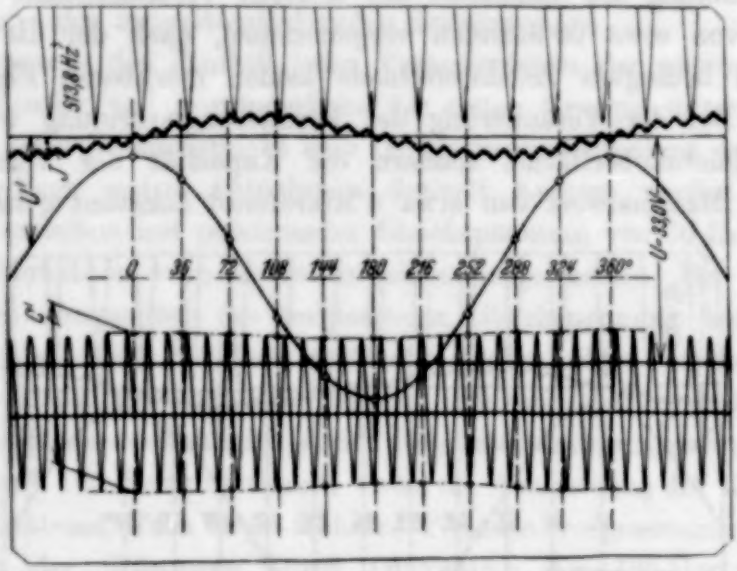


Fig. 3. Oszillogramm der Zweifrequenzenmethode. Ta etwa 20 Stunden alt, 0° C, $U_f = 40$ Volt, $f = 50$ Hz.

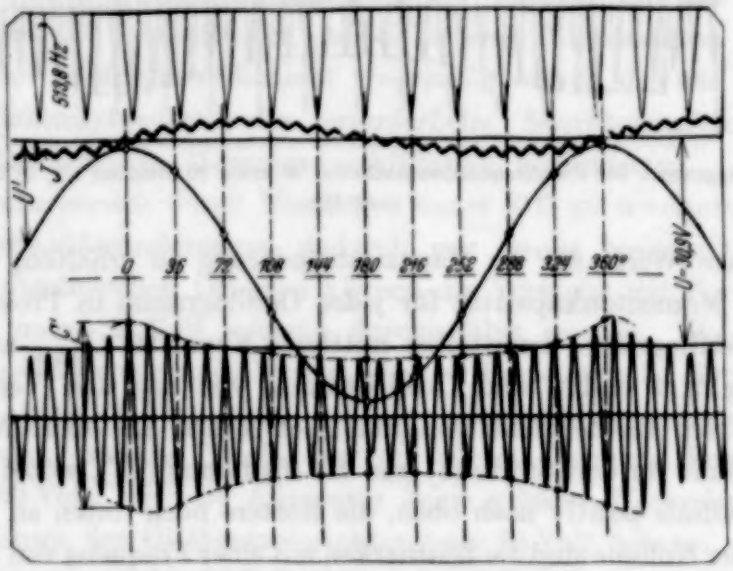


Fig. 4. Oszillogramm der Zweifrequenzenmethode. Nb etwa 0 Stunden alt, 0° C, $U_f = 40$ Volt, $f = 50$ Hz.

sichtbar, da die 1250 Hertz-Komponente ihrer Größe nach innerhalb der Strichbreite liegt. Beim Strom I tritt wegen der kapazitiven Belastung die 1250 Hertz-Komponente schon wesentlich stärker hervor. Hinter dem Verstärker ist dann die 50 Hertz-Komponente vollkommen unterdrückt.

Bei der Aufnahme der Oszillogramme wurde die Gleichspannungskomponente am Ventil möglichst genau gleich der halben Formierungsspannung eingestellt. Die Wechselspannung von 50 bzw. 125 Hertz wurde dann gesteigert, bis das Spannungsmaximum möglichst bei Formierungsspannung und das Spannungsminimum bei 0 Volt lag. Die Fig. 5, 6 und 7

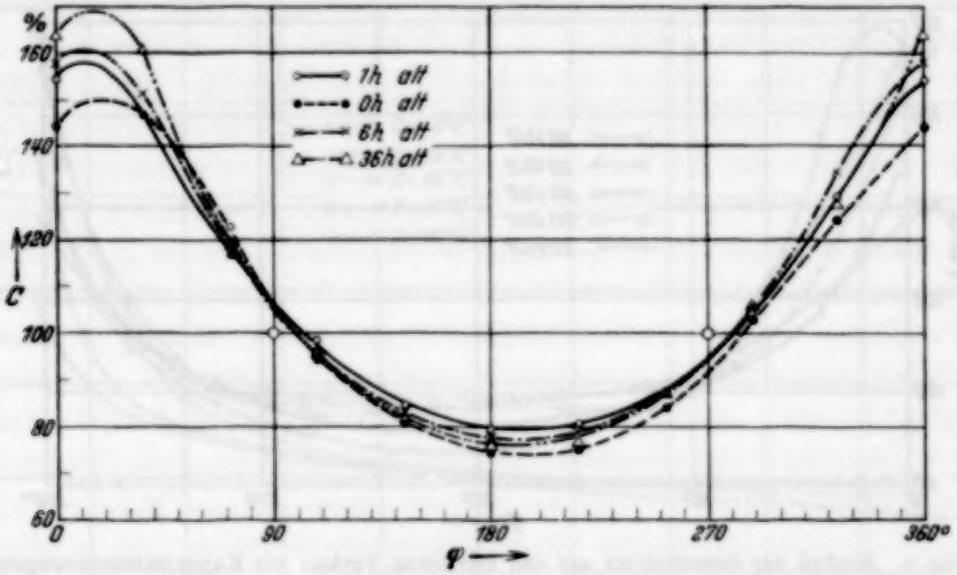


Fig. 5. Einfluß des Alters auf den zeitlichen Verlauf der Kapazitätsänderungen, W 0° C, $U_f = 40$ Volt.

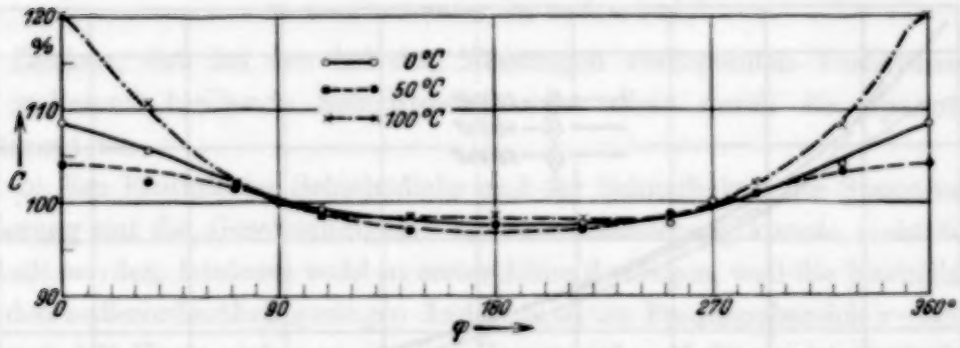


Fig. 6. Einfluß der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Kapazitätsänderungen, Ta etwa 1 Stunde alt, $U_f = 40$ Volt.

zeigen für drei Ventilmetalle charakteristische Kurven des Kapazitätsverlaufs in Abhängigkeit von der *Zeit* und deren Änderung unter dem Einfluß von Alter, Temperatur und Schichtdicke.

Die aus den Oszillogrammen entnommenen Spannungswerte gestatten, ausgedrückt in Prozenten der Formierungsspannung, die Aufzeichnung direkt miteinander vergleichbarer Kurven der Kapazitätsänderungen in Abhängigkeit von der *Spannung*. Wegen der Phasennacheilung der Kapazitäts- gegenüber der Spannungsänderung erhält man einen geschlossenen

Kurvenzug. Da eine solche Auftragung die Übersichtlichkeit stark erschwert, wurde zuerst zwischen ansteigendem und abfallendem Kurventeil die arithmetische Mittelkurve bestimmt, und dann diese Kurven unter gleicher Zusammenfassung der Veränderlichen wie bei der Zeitauftragung aufgezeichnet. Als besonders charakteristisch ist hier in Fig. 8 und 9 die

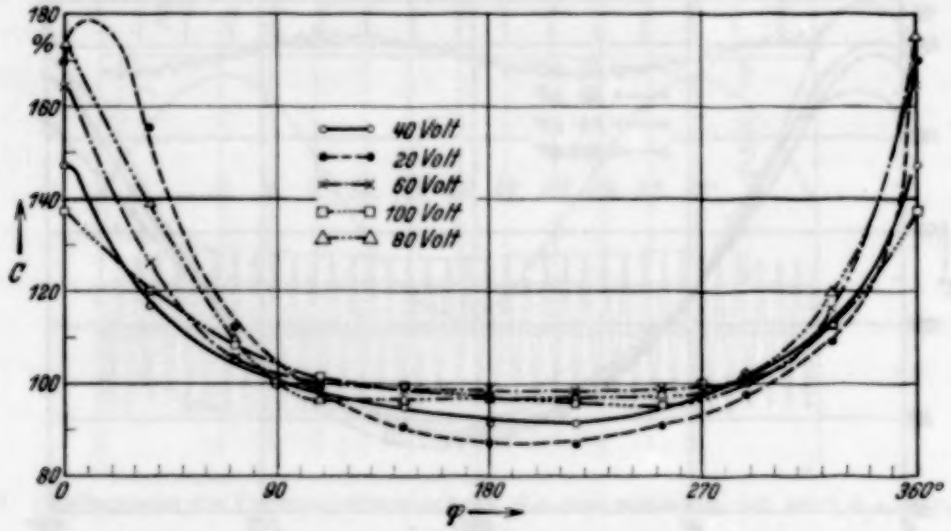


Fig. 7. Einfluß der Schichtdicke auf den zeitlichen Verlauf der Kapazitätsänderungen, Nb 0° C, je etwa 20 Stunden alt.

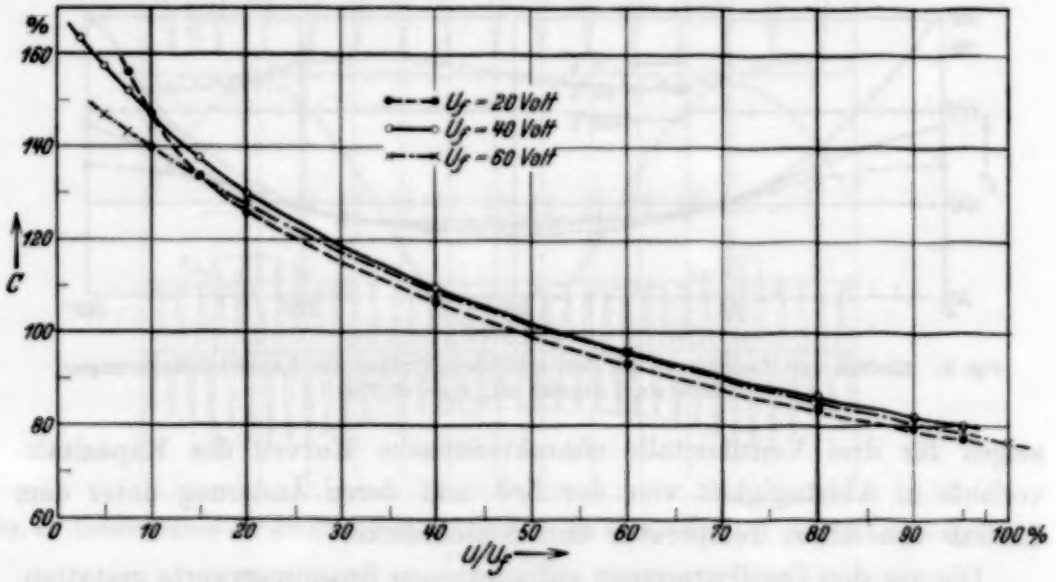


Fig. 8. Einfluß der Schichtdicke auf die Spannungsabhängigkeit der Kapazität, W 0° C, je etwa 20 Stunden alt.

Spannungsabhängigkeit der Kapazität der Ventilschichten von W und Nb und ihre Abhängigkeit von Schichtdicke und Temperatur wiedergegeben.

C. Ergebnisse. Die Messungen, von denen Fig. 5 bis 9 einen Teil bilden, hatten folgende Ergebnisse:

1. Tantal. a) Auf die Größe der Kapazitätszunahme sind Alter, Schichtdicke und Frequenz ohne Einfluß. Zunehmende Temperatur läßt den bei geringen Spannungen isolierend bleibenden Schichtteil an Dicke abnehmen,

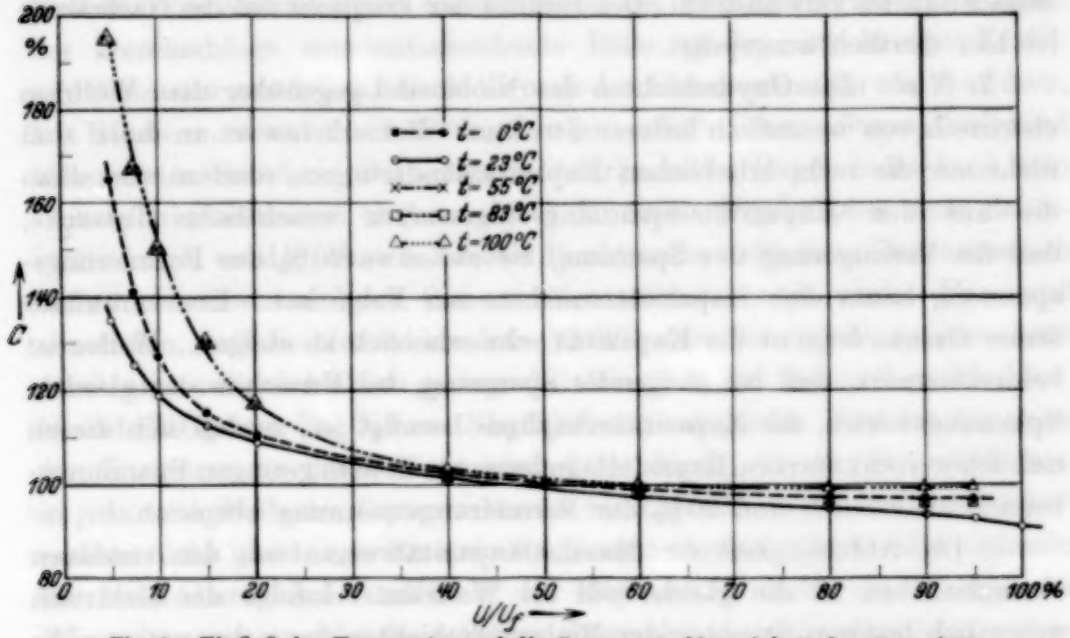


Fig. 9. Einfluß der Temperatur auf die Spannungsabhängigkeit der Kapazität, Nb etwa 24 Stunden alt, $U_f = 40$ Volt.

ein Zeichen, daß bei den bei den Messungen vorliegenden Verhältnissen die isolierend bleibende Schichtdicke nicht allein durch die Spannung bestimmt ist.

b) Ein Einfluß der Schichtdicke und der Schnelligkeit der Spannungsänderung auf die Geschwindigkeit der Schichtänderur z konnte nicht festgestellt werden, letzteres wohl in erster Linie deswegen, weil die Nacheilung bei den außerordentlich geringen Änderungen im Frequenzbereich zwischen 50 und 125 Hertz sich nur in den Grenzen der Meßgenauigkeit ändert. Die Beschleunigung der Schichtveränderung durch Temperaturerhöhung entspricht der im folgenden gegebenen Theorie. Eine mit zunehmendem Alter auftretende Verfestigung der Schicht verzögert bei Spannungssenkung den Sauerstoffaustritt aus dem nichtleitenden Schichtteil und ebenso bei steigender Spannung die vollständige Wiederherstellung des nichtleitenden Zustandes der Schicht.

2. Wolfram. c) Auf die Größe der Kapazitätsänderungen sind dieselben Veränderlichen wie bei Tantal von Einfluß. Die Untersuchung des Temperatureinflusses zeigt, wenn auch wegen Leitendwerden der Schicht

bei höheren Temperaturen der Bereich auf 0 bis 23° C beschränkt werden mußte, eine bedeutende Zunahme der Maximalkapazität mit der Temperatur.

d) Der verzögernde Einfluß der Schichtverfestigung mit zunehmendem Alter ist bei Wolfram nicht vorhanden. Daß die Temperatur die Erreichung der Gleichgewichte und damit die Schnelligkeit der Kapazitätsänderungen begünstigt, ist verständlich. Der Einfluß der Frequenz auf die Nacheilung ist hier deutlich ausgeprägt.

3. Niob. Die Oxydschichten des Niobs sind gegenüber dem Wolfram elektrisch von wesentlich festerer Struktur. Bemerkenswert an ihnen sind nicht nur die recht erheblichen Kapazitätsänderungen, sondern vor allem die aus den Kapazitäts-Spannungsdiagrammen ersichtliche Tatsache, daß die Verringerung der Spannung bis auf etwa 20% der Formierungsspannung kaum eine Kapazitätszunahme zur Folge hat. Erst unterhalb dieser Grenze beginnt die Kapazität sehr erheblich zu steigen. Weiter ist bemerkenswert, daß bei steigender Spannung, bei Erreichen des gleichen Spannungswertes, die Kapazitätsabnahme beendet ist, so daß sich die an sich schon recht starken Kapazitätsänderungen in dem geringen Spannungsbereich zwischen 0 und 20% der Formierungsspannung abspielen.

e) Die Abhängigkeit der Maximalkapazitätswerte von den einzelnen Veränderlichen ist die gleiche wie bei Wolfram. Infolge der elektrisch wesentlich festeren Struktur der Nioboxydschichten kann der untersuchte Temperaturbereich von 0 bis 100° C erstreckt und eine wesentliche Zunahme der Maximalkapazität erreicht werden, wobei auch dieses vergrößerte Kapazitätsintervall praktisch im gleichen Spannungsbereich zwischen 0 und 20% der Formierungsspannung überstrichen wird.

f) Die Phasennacheilung der Kapazitätsänderungen gegenüber den Spannungsänderungen ist bei Niob ähnlich wie bei Wolfram. Der Frequenzeinfluß ist größer, weil sich die Kapazitätsänderungen auf einen kürzeren Teil der Periode zusammendrängen.

IV. Theorie.

A. Schichtaufbau. Ohne Rücksicht auf den Mechanismus der Schichtänderungen bei Spannungsschwankungen sind hinsichtlich der Entstehung der Ventilschicht und des Grenzgebietes Metall—Metalloxyd folgende beiden Feststellungen zu machen:

1. Beim Anliegen der Formierungsspannung an der Oxydschicht herrscht in derselben eine solche Feldstärke, daß jegliche Ungleichmäßigkeiten im Aufbau des Metall- und Sauerstoffionengitters durch Verstärkung des Gleitens der Gitter gegeneinander an dieser Stelle sofort ausgeglichen

werden. Das Oxyd ist also monokristallin aufgebaut und steht unter einer elektrischen Beanspruchung, die bei nur geringer Zunahme, sei es in der ganzen Schicht durch Dickenänderung oder Spannungszuwachs, sei es an einzelnen Stellen durch örtliche Veränderungen, sofort ein Gleiten und damit eine Orientierung der Ionen in Richtung des monokristallinen Aufbaus bewirkt. Ein Auftreten von Rissen, wie sie bei der Rogowskischen Theorie des Durchschlags eine entscheidende Rolle spielen, ist in den Ventilschichten also unmöglich. Auch die nach den Untersuchungen von Gudden, Le Blanc u. a. auf die Leitfähigkeit so einflußreichen „Störstellen" sind hier nicht vorhanden. Bei voller Feldstärke in der Oxydschicht kann kein Gitterpunkt unbesetzt bleiben oder z. B. durch Wegdiffusion eines Sauerstoffions frei werden, ohne daß dieser Punkt unter vielfachem Platzaustausch sofort von einem anderen Sauerstoffion wieder besetzt wird. Man muß annehmen, daß die hier vorhandene Modifikation des Oxyds, ausgezeichnet durch eine außerordentlich geringe Leitfähigkeit, der chemischen Strukturformel (WO_3 bzw. Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5) streng entspricht. Erst bei Abnahme der Spannung an der Schicht nimmt die Kraft, die die Sauerstoffionen in jede freie Stelle des Gitterverbandes hineinpreßt, ab, so daß freie Gitterpunkte nicht gleich von Ersatzionen besetzt werden. Es besteht vielmehr für benachbarte Sauerstoffionen die Möglichkeit, durch die Energie der Wärmebewegung solche freie Plätze einzunehmen, wodurch wieder andere Gitterpunkte frei werden. Im Gesamtverband des Oxyds äußert sich die Tatsache, daß immer eine Anzahl der Gitterpunkte von Sauerstoffionen unbesetzt bleibt, also die Sauerstoffkonzentration etwas abnimmt, in einem bedeutenden Zuwachs der Leitfähigkeit, so daß man die hier vorhandenen „Störstellen" mit den von Gudden, Le Blanc u. a. untersuchten in ihrer äußeren Wirkung (Leitendwerden der Oxydschicht) vergleichen kann, während sie hier im Gegensatz zu den Oxydschichten, die durch die übliche Oxydation gewonnen wurden, nicht örtlich durch Kanten oder Kristallgrenzen festliegen, sondern dauernd ihre Stelle wechseln. Man kann sagen, daß die Tatsache, daß die Sauerstoffionen überhaupt im Innern der Oxydschicht Bewegungen von Gitterpunkt zu Gitterpunkt ausführen, die nicht in Richtung des elektrischen Feldes liegen, das wichtigste Charakteristikum für das Vorhandensein von Störstellen und damit der relativ gut leitenden Modifikation des Oxyds ist.

Die zweite für die Betrachtung der Schichtveränderung wichtige Tatsache ist folgende:

2. Die Grenze zwischen Metall und nichtleitendem Oxyd ist keine scharf definierte Fläche. Die Sauerstoffkonzentration nimmt vielmehr

in einem mehr oder minder kleinem Gebiet vom Oxyd zum Metall ab. Wegen der Widerstandsfähigkeit der untersuchten Ventilmetalle gegen Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur ist aber anzunehmen, daß die Sauerstoffkonzentration des Oxyds in dem Übergangsgebiet nur wenig abnimmt (wobei die Leitfähigkeit enorm ansteigt) und daß dann eine scharfe Grenze gegen das Metall besteht, die durch die Umorientierung der Metallatome in das Ionengitter charakterisiert ist.

B. Schichtänderung. Um den Mechanismus der Schichtveränderungen bei den untersuchten Kapazitätsänderungen klar zu erfassen, ist es erforderlich, die Elektrode mit der Oxydschicht erstens im Zustand des Wachstums der Ventilschicht (Formierung), zweitens beim langzeitigen Anliegen voller Formierungsspannung und drittens bei verminderter Spannung zu betrachten.

1. Formierung. Die auf die Ionen der beiden Gitter wirkenden elektrischen Spannungen lassen sich bei Wolfram und Tantal, wo die Feldstärke bei Formierungsspannung, die chemische Zusammensetzung und die Dichte der Schicht bekannt sind, unter der Annahme leicht berechnen, daß alle Ionen des Oxyds vollkommen gleichmäßig im Raum verteilt sind. Dann läßt sich der für ein Ion zur Verfügung stehende Raum ermitteln und damit auch bei bekannter Feldstärke die wirksame Spannung. Bei den folgenden Angaben wurden die für Tantal gültigen Werte hinter den Werten für Wolfram in Klammern angegeben. Die Feldstärke bei Formierungsspannung bei fertiger Schicht beträgt etwa $7{,}4 \cdot 10^6$ ($11{,}3 \cdot 10^6$) Volt/cm. In einem Mol Oxyd sind $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Moleküle oder $24{,}24 \cdot 10^{23}$ ($42{,}42 \cdot 10^{23}$) Ionen vorhanden, die bei einer Dichte von 6,84 (8,27) g/cm^3 einen Raum von 33,91 (53,58) cm^3 einnehmen, so daß in 1 cm^3 mit $71{,}5 \cdot 10^{21}$ ($79{,}2 \cdot 10^{21}$) Ionen oder nach der oben erwähnten Voraussetzung in jeder Richtung mit $4{,}15 \cdot 10^7$ ($4{,}30 \cdot 10^7$) Lagen zu rechnen ist. Auf eine Lage oder ein Ion wirkt dann also eine Spannung von 0,18 (0,26) Volt. Im Vergleich dazu entspricht die mittlere kinetische Energie der Wärmebewegung bei 100° C etwa einer Spannung von 0,045 Volt. Bei der Formierung werden also die beiden Ionengitter von dem elektrischen Felde mit einer Kraft durcheinandergetrieben, die etwa 3,9 (5,8) mal größer ist als die mittlere Eigenenergie durch Wärmebewegung. Es wird sich also an der fortschreitenden Grenze Oxyd—Metall nur eine außerordentlich dünne Schicht mit geringerer Sauerstoffkonzentration ausbilden, die einmal entsteht durch Ionen, die aus dem Oxyd infolge außerordentlich großer Wärmebewegungsenergie nach dem Metall zu heraustreten, und andererseits aus Gründen des chemi-

schen Gleichgewichts und durch Unstetigkeiten in der Bewegung der Ionengitter vorhanden sein muß.

2. Langzeitiges Liegen an Formierungsspannung. Je dicker die Oxydschicht bei ihrem Wachsen bei konstanter Formierungsspannung wird, um so geringer wird in ihr die Feldstärke, um so geringer das Gittergleiten. Schließlich genügt die Nachlieferung der Sauerstoffionen durch Gittergleiten an der Wolframoberfläche nicht mehr, um dort die volle Sauerstoffionenkonzentration aufrechtzuerhalten. Diese nimmt ab, weil die Wolframoberfläche schneller Sauerstoffionen verbraucht als nachgeliefert werden. Also entsteht vor dem Wolfram eine Zone stark erhöhter Leitfähigkeit, also stark verringerter Feldstärke. Diese verlagert gewissermaßen den isolierenden Teil der Oxydschicht um den Betrag ihrer eigenen Dicke nach außen. Je dicker diese leitende, dem Wolfram unmittelbar anliegende Zone wird, um so weniger Sauerstoffionen gelangen zum Wolfram, da sie diese Zone nur durch Diffusion durchsetzen können, um so geringer kann also der Formierungsstrom werden.

Bei der geringen Affinität des Wolframs zum Sauerstoff bei Zimmertemperatur ist diese leitende Zone in den ersten Stunden nach der Formierung noch sehr dünn im Vergleich zur nichtleitenden Oxydschicht. Erst nach langen Zeiten wird ihre Dicke merklich.

Außer durch die fortdauernde Weiteroxydation des Wolframs wird eine Beendigung des Gittergleitens dadurch verhindert, daß dauernd Schichtteile an der dem Elektrolyt zugewandten Seite von demselben chemisch aufgelöst werden. Die hierdurch bedingte Geschwindigkeit des Gittergleitens ist aber gegenüber der Geschwindigkeit bei der Formierung so gering, daß die Ausbildung der Zwischenschicht zwischen nichtleitendem Oxyd und Metall nur wenig beeinflußt wird.

3. Kurzzeitiges Liegen an verminderter Spannung. Wird die Spannung gegenüber dem Formierungsspannungswert abgesenkt, so hört das durch chemische Auflösung und Wegdiffusion der Sauerstoffionen bedingte Gittergleiten auf, und außerdem sinkt proportional der Feldstärke die Kraft, die die Sauerstoffionen in das Oxydgitter hineinpreßt. Diejenigen Sauerstoffionen aus dem Oxydgitter, die infolge großer Wärmeenergie in Richtung des verminderten elektrischen Feldes nach dem Metall zu austreten können, vergrößern durch ihre oxydierende Wirkung am Metall weiter die Dicke der leitenden Übergangsschicht dort ganz wenig. Infolge der verminderten Spannung werden die von ihnen innegehabten Gitterpunkte nicht oder nur im Ersatz von benachbarten Ionen besetzt, so daß durch eine mittlere Abnahme der Sauerstoffkonzentration die Leitfähigkeit des Oxyds an diesen

Stellen sehr erheblich zunimmt. Dieser Vorgang des Leitendwerdens beginnt an der dem Metall zugewandten Seite des Oxyds, weil dort die Sauerstoffionen zum Austritt aus dem Gitterverband zuerst die geringste Energie benötigen. Die Sauerstoffionen befolgen dabei die Gesetze der Diffusion, so daß die Grenze des „Leitendwerdens" erst schnell, dann immer langsamer, und zwar wieder proportional der Wurzel aus der Zeit, in das Oxyd vordringt. Bleibt dabei immer die gleiche verminderte Spannung an der Ventilschicht bestehen, so nimmt die Feldstärke in dem nichtleitenden Schichtteil proportional mit dessen Dickenabnahme zu und erreicht schließlich den Wert, bei dem wieder Gittergleiten eintritt, so daß dann dort kein Leitendwerden, selbst bei Wegdiffundieren von Sauerstoffionen, mehr eintreten kann. Das Gleichgewicht der Sauerstoffkonzentration, das sich beim Anliegen voller Formierungsspannung in der kleinen Übergangszone zwischen nichtleitendem Oxyd und Metall einstellte, gilt jetzt darüber hinaus noch für den ganzen leitend gewordenen Schichtteil. Wegen der geringen Affinität des Metalls zum Sauerstoff ist aber das Konzentrationsgefälle in der Übergangsschicht bei voller Formierungsspannung klein und verteilt sich bei verminderter Spannung nur über eine wesentlich größere Schichtdicke. Wir haben also einen geringen Abfall der Sauerstoffkonzentration im leitend gewordenen Oxyd an der Grenze zum nichtleitend gebliebenen Gebiet. Aber schon diese geringe Konzentrationsabnahme [nach Gudden „kann schon eine Störstelle auf 10^6 normale Gitterbausteine sehr merkliche Elektronenleitfähigkeit hervorbringen[1])] bewirkt die erforderliche Änderung in der Leitfähigkeit. Wird nach einer Absenkung die Spannung wieder erhöht, so werden Sauerstoffionen nach dem Metall zu wieder vorgedrückt, so daß alle Gitterpunkte wieder besetzt werden. Bei Erreichen der Formierungsspannung nimmt auch das „Dielektrikum" wieder seine alte Dicke an, lediglich die Übergangsschicht hat durch die minimale Weiteroxydation des Metalls durch die aus dem Oxyd abdiffundierten Ionen einen sehr kleinen Dickenzuwachs erfahren.

C. Begründung für die Abweichung der Kapazitätsänderungen gegenüber der entwickelten Theorie. Bei Gegenüberstellung der experimentell gefundenen Kapazitätsänderungen mit dem auf den vorhergehenden Seiten entwickelten Bild des Mechanismus der Schichtdickenänderungen fällt vor allem folgender Unterschied auf: Bei Absenken der Spannung nimmt die Kapazität nicht in dem Umfang zu, wie es einer der Spannung proportionalen Dickenabnahme des nichtleitenden Schichtteils entsprechen würde. Dies kann durch folgende zwei Tatsachen erklärt werden:

[1]) B. Gudden, Phys. ZS. **32**, 825, 1931.

1. Auf Grund der Diffusionsgesetze ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis der bei der starken Spannungsabsenkung „elektrisch entlastete" Schichtteil wirklich leitend geworden ist. Nimmt man an, daß bei Wolfram bei einer Formierungsspannung von 60 Volt (Schichtdicke $8{,}11 \cdot 10^{-6}$ cm) bei Leitendwerden die Sauerstoffionen bei 50 Hertz (also in 10^{-2} sec) die ganze Schicht durchlaufen müssen, so ergibt sich daraus eine Diffusionsgeschwindigkeit von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, die nicht übermäßig groß erscheint. Trotzdem muß man als eine Erklärung für die Abweichungen der Kapazitätsänderungen gegenüber der entwickelten Theorie annehmen, daß der Wiederanstieg der Spannung bei der benutzten Frequenz erfolgt, ehe sich der oben, bei Beschreibung der Verhältnisse bei Anliegen verminderter Spannung erläuterte Zustand hinreichend eingestellt hat. Dann müßten aber andererseits die prozentualen Kapazitätsänderungen um so kleiner sein, je größer die Schichtdicke (oder entsprechend die Formierungsspannung U_f) und vor allem die Geschwindigkeit der Spannungsänderungen (oder die Frequenz f) ist. Diese Erscheinung wurde zwischen 50 und 125 Hertz nicht festgestellt, kann aber innerhalb der ja bei der höheren Frequenz durch Oberwellen verringerten Meßgenauigkeit liegen. Es scheint, daß ein starker Einfluß erst bei Frequenzen zu erwarten sein wird, bei denen aus meßtechnischen Gründen keine Versuche mehr durchgeführt werden können.

2. Die zu den Messungen benutzte Zweifrequenzenmethode gestattet in jedem Augenblick, den komplexen Gesamtwiderstand des Elektrolytkondensators gegen eine Wechselspannung von 1250 Hertz auszumessen. Eine nähere Nachrechnung zeigt, daß schon bei dieser Meßfrequenz von 1250 Hertz bei Leitendwerden von Schichtteilen deren Ohmscher Widerstand gegenüber dem kapazitiven Widerstand des Dielektrikums nicht vernachlässigt werden darf, sofern sich die spezifische Leitfähigkeit der leitend gewordenen Schichtteile zwischen 10^7 und 10^9 Ohm cm, also theoretisch durchaus möglichen Grenzen bewegt. Sollten also die Kapazitätsänderungen bei schnelleren Spannungsänderungen statt bei 125 etwa bei 500 Hertz untersucht werden, so müßte vorher, um Fehler durch Oberwellen zu vermeiden, die Meßfrequenz von 1250 auf etwa 5000 Hertz erhöht werden. Der Widerstand der leitend gewordenen Schichtteile würde dabei viel zu kleine Kapazitätsänderungen vortäuschen, da sich der für die Erscheinungen maßgebende kapazitive Widerstand des Dielektrikums auf ein Viertel ermäßigt hat und nun nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtwiderstandes der Zelle ausmacht. Der Ohmsche Widerstand der leitend gewordenen Schichtteile verhindert also einmal die Anwendung höherer Meßfrequenzen

der Zweifrequenzenmethode und damit deren Benutzung bei Spannungsänderungen über etwa 125 Hertz (sofern man nicht besonders trennscharfe Siebketten mit geringer Dämpfung benutzen will). Andererseits ist der Ohmsche Widerstand neben dem Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit ein wesentlicher Grund dafür, daß die gefundenen Kapazitätsänderungen den Forderungen der aufgestellten Theorie nicht restlos entsprechen.

V. Zusammenfassung.

A. Mit Hilfe der Zweifrequenzenmethode, die bei Belastung eines Elektrolytkondensators mit pulsierender Gleichspannung technischer Frequenz für jeden Moment die Kapazität zu ermitteln gestattet, wurden die schon von Güntherschulze und Betz beobachteten schnellen spannungsabhängigen Kapazitätsänderungen der Ventilschichten an den Metallen Wolfram, Tantal und Niob hinsichtlich der Beeinflussung ihrer Größe und Nacheilung gegenüber der Spannungsänderung durch Alter, Schichtdicke, Temperatur und Frequenz untersucht.

B. Auf Grund von Vorstellungen über den Aufbau von Ventilschichten und auf Grund des außerordentlich hohen Einflusses der Vollständigkeit der Sauerstoffbesetzung aller Gitterpunkte auf die Leitfähigkeit des Oxyds wurden die Kapazitätsänderungen durch Leitendwerden eines Teiles der Oxydschicht bei elektrischer Entlastung und dadurch bedingte Dickenabnahme des isolierend bleibenden Schichtteils erklärt. Eine Theorie des Mechanismus der Schichtänderung wurde entwickelt, und die experimentell gefundenen Abweichungen bei den Kapazitätsänderungen gegenüber der entwickelten Theorie durch den Einfluß der Diffusionsgesetze bei den Schichtdickenänderungen, und den des Widerstandes des leitend gewordenen Schichtteiles bei den Messungen verständlich gemacht.

Es ist mir zum Abschluß dieser Arbeit eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, für stetes Interesse und eine große Anzahl außerordentlich fruchtbarer Ratschläge und Hinweise meinen herzlichsten Dank abzustatten. Ebenso bin ich Herrn Dr. Friedrich von der Osram Kom.-Ges. m. b. H. für die Überlassung der Ventilelektroden aus Wolfram und Niob zu besonderem Dank verpflichtet, da hierdurch erst die Durchführung der Arbeit ermöglicht wurde. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung des Siemens-Sechsschleifen-Oszillographen.

Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung.

Von **Ilie C. Purcaru** in Bukarest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1934.)

Mittels einer verbesserten photographischen Registrierungsmethode wird der zeitliche Verlauf bzw. die Zusammensetzung einer Funkenentladung in einem Schwingungskreis untersucht. Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen die Vorteile der neuen Anordnung, welche eine viel genauere Analyse der Erscheinungen ermöglicht und die Beobachtung neuer Einzelheiten in der Struktur des Funkens gestattet.

Es ist bekannt, daß der elektrische Funke, welcher in einem Stromkreis erzeugt wird, der Kapazitäten und Selbstinduktionen enthält, keine einheitliche Struktur hat, sondern im allgemeinen aus einer Folge von mehreren Teilfunken besteht. Diese Erscheinung, zuerst von Feddersen[1]) mit Hilfe des rotierenden Spiegels beobachtet, wurde später von Schuster und Hemsalech[2]) genauer untersucht, welche den Einfluß der im Schwingungskreise vorhandenen Kapazitäten, Selbstinduktionen und Ohmschen Widerstände auf die Zusammensetzung des Funkens zeigten und gleichzeitig die Thomsonsche Formel bestätigten. Trotzdem war die Untersuchungsmethode nicht fein genug, um eine bessere Aufspaltung des Funkenbildes zu erzielen, und eine Verbesserung derselben wurde nachher nicht mehr verwirklicht.

Im folgenden wollen wir die Ergebnisse beschreiben, welche mit einer verbesserten und verfeinerten Untersuchungsanordnung erhalten wurden, die nach dem gleichen Prinzip wie die Schuster-Hemsalechsche (l. c.) arbeitet. Sie besteht im Photographieren der Leuchterscheinungen auf einen Film, der sich mit großer konstanter Lineargeschwindigkeit quer zur Entladungsrichtung des Funkens bewegt. Nach vielen und langwierigen Versuchen wurde eine Versuchsanordnung konstruiert, welche in allen Einzelheiten anderweitig[3]) mitgeteilt ist; hier wollen wir nur eine kurze Beschreibung derselben geben.

Der Aufnahmefilm ist entweder auf dem äußeren Rande oder auf der einen Seite einer besonders konstruierten kreisförmigen Drehscheibe (Fig. 1) befestigt, welche mittels eines Elektromotors angetrieben wird. Die Versuche zeigten, daß es am besten ist, die Filme mit Patëin an den Scheibenrand

[1]) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **103**, 69, 1858; Inauguraldissertation Kiel 1857; Ann. chim. phys. (3) **69**, 178, 1863. — [2]) A. Schuster u. G. Hemsalech, Proc. Roy. Soc. London (A) **64**, 331, 1899; Phil. Trans. **193**, 189, 1899. — [3]) J. Purcaru, Dissertation Bukarest 1933.

anzukleben. Die während einer Meßreihe absolut konstante und meßbare Drehgeschwindigkeit der Scheibe konnte sonst geändert werden, somit auch die Lineargeschwindigkeit des Films, welche in unseren Versuchen um vieles größer ist als bei den vorherigen Untersuchungen, also eine viel genauere Analyse der Erscheinungen ermöglicht. So wurden mit einer Drehscheibe, die einen Durchmesser von 120 cm hatte (s. Fig. 1), maximale Lineargeschwindigkeiten über 200 m/sec erhalten, ohne daß der Film sich ablöste.

Fig. 1.

Es wurde mit verschiedenen, in großen Meßbereichen veränderlichen Kapazitäten, Selbstinduktionen und Widerständen gearbeitet. So wurde mit viel kleineren Kapazitäten als bei Schuster und Hemsalech (l. c.) begonnen; sie wurden zwischen $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}958 \cdot 10^{-2}$ μF geändert. Die Selbstinduktionen waren Zylinderspulen aus dickem Kupferdraht mit zu vernachlässigendem Ohmschen Widerstand. Die Ohmschen Widerstände, zwischen Zehnteln und Einern Ohm veränderlich, waren Säulen aus verdünnter Schwefelsäurelösung. Die Funken wurden zwischen zwei Metallelektroden gebildet, deren bestgeeignete Form nach unseren Versuchen die Ellipsoidale ist. Die Funkenstrecke wurde zwischen 0,5 und 11 mm verändert.

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen in erster Reihe, daß der scheinbar einheitliche Funke aus vielen in beide Entladungsrichtungen gehenden Teilfunken besteht. Die Gesamtanzahl und die Art der Aufeinanderfolge dieser Teilfunken hängt von dem Widerstand und der Selbstinduktion des Kreises ab. Es wurde auch die frühere Klassifikation der Funken bestätigt, indem alle vier Funkenarten erhalten wurden, und zwar: *gewöhnliche, kontinuierliche, intermittierende* und *oszillierende* Funken. Natürlich ist das Aussehen der Funkenbilder nicht dasselbe wie bei Feddersen oder Schuster und Hemsalech, da unsere Registrierung eine viel schnellere ist; deswegen haben die Teilfunken nicht mehr das Aussehen von Hyperbeln, sondern von beinahe geraden Streifen. Diese sind an ihrem Anfang, d. h. an der Elektrodenseite, von welcher sie ausgehen, dicker

und verengen sich gegen ihr Ende zu. In Fig. 2 sind solche *Teilfunken* gut erkennbar; in Fig. 3 sind auch *Teilfunken* und auch ein *Hauptfunke* (womit wir einen die gesamte Funkenstrecke durchgehenden Teilfunken benennen) sichtbar. Im allgemeinen verringern die *Teilfunken* ihre Helligkeit gegen ihr Ende zu, wobei diese gewöhnlich, aber nicht immer mit der

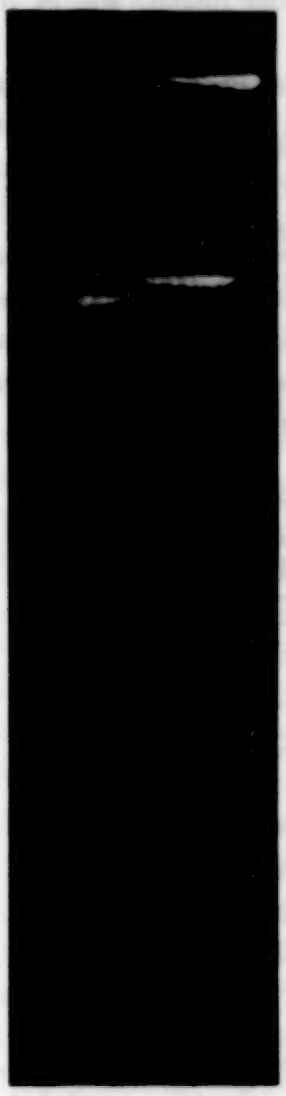


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

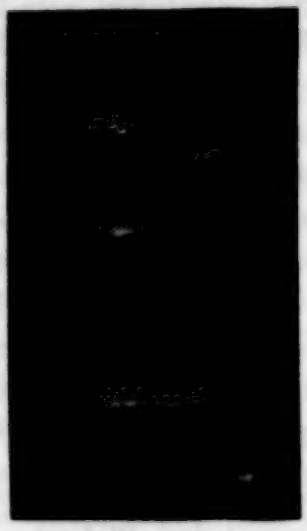


Fig. 5.

Fig. 6.

Ordnungszahl der Funken wächst. Aus diesen und den folgenden Figuren ist ersichtlich, daß das Aussehen der Funken sehr verschieden und nicht immer regelmäßig ist. Nicht immer gibt es einen einzelnen Hauptfunken. Manchmal gibt es anfangs auch drei aufeinanderfolgende gleichmäßige Streifen, wie z. B. in Fig. 4, manchmal auch sogar vielfache Hauptfunken.

Vielmals geht dem Hauptfunken ein schwacher Funke undefinierter Form voran, welcher nur einen Teil des Elektrodenabstandes überbrückt. Manchmal sind es sogar zwei schwache Funken, welche einem Hauptfunken vorangehen, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist. Sehr interessant ist auch, daß manchmal *gewöhnliche* Funken erhalten wurden, in welchen gleich von Anfang an zwei Hauptfunken aus entgegengesetzten Seiten aufeinander folgen, wie es in Fig. 6 der Fall ist.

Das Maximum der Entladungsdauer, welches aus der Breite des Funkens durch Division durch die Translationsgeschwindigkeit des Films bestimmt wird, hatte bei *gewöhnlichen Funken* einen Wert von ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ Sekunden, bei *Teilfunken* schwankte der Wert zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-6}$ Sek.

Aus der großen Anzahl der Meßreihen, welche mit Änderung der verschiedenen Parameter des Schwingungskreises angestellt wurden, geben wir weiter unten nur zwei Tabellen. Tabelle 1 zeigt die Änderung der gesamten Entladungsdauer eines Funkens und die Anzahl der Teilfunken in Abhängigkeit vom Ohmschen Widerstand des Stromkreises.

Tabelle 1.

Widerstand in willkürlichen Einheiten	Gesamte Entladungsdauer in 10^{-5} Sekunden	Anzahl der Teilfunken
Widerstand nur der Leitungsdrähte	3,82 1,71 0,64	12
0,2	2,32 1,50 1,00	11
0,4	1,80	10
0,6	2,90	9
0,8	5,00	8
1,0	8,10	6
2,0	13,20	5
3,0	15,90	5
4,0	17,70	4
5,0	18,50	3

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß, von einem Mindestwert angefangen, die gesamte Entladungsdauer mit dem Widerstand gleichmäßig anwächst. Darunter, oder wenn nur der Widerstand der Leitungsdrähte vorhanden ist, zeigt die Erscheinung keinen regelmäßigen Gang. Mit wachsendem Widerstand nimmt die Anzahl der Teilfunken ab, der Zeitabstand zwischen ihnen und die Leuchtdauer jedes einzelnen Funkens nehmen zu.

Die Tabelle 2 zeigt für die gleichen Bedingungen wie vorher die Änderung der gesamten Entladungsdauer in Abhängigkeit von der Länge der Funkenstrecke.

Tabelle 2.

Länge der Funkenstrecke in mm	Gesamte Entladungsdauer in 10^{-5} Sekunden	Länge der Funkenstrecke in mm	Gesamte Entladungsdauer in 10^{-5} Sekunden
0,5	1,452	6,0	5,869
1,0	2,056	7,0	6,508
2,0	3,031	8,0	7,117
3,0	3,827	9,0	7,650
4,0	4,558	10,0	8,150
5,0	5,202	11,0	8,551

Es ist ersichtlich, daß die Entladungsdauer mit der Länge der Funkenstrecke anwächst. Unter 0,5 mm Länge sind die Ergebnisse nicht mehr einheitlich. In beiden oben behandelten Fällen betrug die eingeschaltete Kapazität $6{,}1 \cdot 10^{-3}$ μF; im Falle der Tabelle 1 betrug die Länge der Funkenstrecke 11 mm.

Es wurde noch beobachtet, daß bei Verlängerung der Funkenstrecke die Leuchtfarbe des Funkens von einem Gelblichweiß in ein Rötlichweiß übergeht. Wenn im oberen Falle der Widerstand über 0,49 Ohm vergrößert wurde, ging der *oszillierende* Funke in einen *kontinuierlichen* über; wenn nun der Widerstand weiter und zwar über 1,030 Ohm anstieg, erschien auf den Photographien eine ununterbrochene Folge regelmäßiger Teilfunken, welche von den vorhergenannten Forschern als *intermittierende* Funken bezeichnet werden.

Es wurde auch bestätigt, daß die gesamte Entladungsdauer mit dem Anwachsen der Kapazität zunimmt: Die relative Zunahme ist bei kleinen Kapazitäten größer. Endlich wird durch Einschalten von Selbstinduktionsspulen in den Schwingungskreis, wie auch zu erwarten ist, die gesamte Entladungsdauer erheblich vergrößert, und das Aussehen des Funkens ändert sich grundsätzlich. Der Hauptfunke ist nun schwächer als die darauffolgenden Teilfunken, und das Funkenbild ist im allgemeinen verschwommen. Die Teilfunken leuchten in spärlicher Reihenfolge immer schwächer auf, besonders wenn die Länge der Funkenstrecke verringert wird.

Aus den hier dargestellten Ergebnissen ist klar, daß die Benutzung dieser Untersuchungsanordnung es ermöglicht, die Zusammensetzung der Funkenentladung in ihrem ganzen Umfang zu untersuchen, sowie auch einige interessante Besonderheiten der Teilfunken und die zu ihrer Entstehung nötigen Bedingungen festzustellen. Um genauere Schlüsse über ihren Mechanismus ziehen zu können, sind noch andere Messungen nötig, welche zur Zeit im Gange sind.

Bukarest, im November 1934.

Über die ein mechanisches System betreffenden Theoreme von Liouville und Stäckel.

B. S. Madhava Rao in Bangalore (Indien).

(Eingegangen am 7. Oktober 1934.)

Es wird gezeigt, daß ein mechanisches System, das unter Liouvilleschen Bedingungen integrierbar ist, dies auch unter Stäckelschen Bedingungen ist. Daß die Umkehrung für Systeme von zwei Freiheitsgraden gilt, wird durch den Beweis als gültig nachgewiesen, daß die allgemeine Lösung des Systems von Differentialgleichungen, das aus den Levi-Civitaschen Bedingungen für die Separierbarkeit der Hamilton-Jacobischen Gleichung entsteht, sich in diesem Falle auf den Liouvilleschen Typ reduziert. Es wird auch eine Methode zur Ableitung des Stäckelschen Theorems selbst aus den Levi-Civitaschen Bedingungen erwähnt.

§ 1. Einleitung. Von V. S. Vrkljan[1]) ist in dieser Zeitschrift bewiesen worden, daß, wenn ein mechanisches Problem nach der Liouvilleschen Methode integrierbar ist, es auch nach der Stäckelschen Methode integriert werden kann. Nachdem er dieses Theorem bewiesen und bemerkt hat, daß die Umkehrung nicht gilt, sagt der Verfasser: „Es ist mir kaum glaublich, daß dieser Satz bis heute nirgends ausgesprochen worden ist." Wenn auch dieser Satz in der ihm von Vrkljan gegebenen Form nirgend angegeben ist, so ist es doch von Appell[2]) bemerkt worden, der sagt: „Le théorème de Stäckel renferme le théorème de Liouville comme cas particulier. Car, si T et U sont de la forme qui exige le théorème de Liouville, on voit aussitôt qu'on peut toujours les mettre sous la forme A".

Die zum Beweise des Theorems von Vrkljan benutzte Methode besteht im wesentlichen in der Konstruktion einer Determinante, deren Elementen, wie sie im Stäckelschen Theorem erscheinen, spezielle Werte gegeben werden, und in der Umformung der kinetischen und potentiellen Energie in die Liouviellesche Form. Derselbe Verfasser[3]) ist dann später auf diese Frage zurückgekommen und hat das Theorem mit Hilfe einer anderen Form der Determinante Δ bewiesen. Er betrachtet auch die umgekehrte Frage nach der Reduktion der Stäckelschen auf die Liouvillesche Form und beweist deren Gültigkeit für zwei Freiheitsgrade durch eine einfache direkte Rechnung.

---

[1]) V. S. Vrkljan, ZS. f. Phys. **59**, 718, 1930. — [2]) P. Appell, Mécanique rationelle **2**, 434, 1924. — [3]) V. S. Vrkljan, ZS. f. Phys. **65**, 280, 1930.

Ich werde in dieser Arbeit noch eine weitere Form von Δ geben, die von den beiden erwähnten verschieden und so beschaffen ist, daß man ihren Wert direkt ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Umformungen, wie Reihen- oder Spaltenvertauschung, bestimmen kann. Dann gehe ich auf die allgemeine Frage ein, wann die Theoreme von Stäckel und Liouville in der Form identisch werden. Hat die kinetische Energie eines mechanischen Systems die Form

$$\{B_1(\dot{q}_1^2) + B_2(\dot{q}_2^2) + \cdots + B_f(\dot{q}_f^2)\},$$

wo die B Funktionen der q allein sind, so liefert bekanntlich[1]) das Stäckelsche Theorem die notwendigen und ausreichenden Bedingungen dafür, daß die Hamilton-Jacobische Gleichung durch Separierung der Variablen integrierbar ist. Eine derartige Bedingung für die Separierbarkeit der Hamilton-Jacobischen Gleichung ist von Levi-Civita[2]) in einer sehr allgemeinen Form gegeben worden. Ich betrachte jetzt ein System von zwei Freiheitsgraden, für das die kinetische Energie die oben gegebene Form hat und leite durch Anwendung der Levi-Civitaschen Bedingungen ein System von partiellen Differentialgleichungen ab, mit den B als Unbekannten. Dann zeige ich, daß für die allgemeinste Lösung dieses Gleichungssystems kinetische und potentielle Energie in der Liouvilleschen Darstellung auftreten, und beweise dadurch die Äquivalenz des Stäckelschen und Liouvilleschen Theorems für den Fall $f = 2$. Es wird auch erwähnt, daß man dieselbe Methode benutzen kann, um ein System von partiellen Differentialgleichungen im allgemeinen Fall für f Freiheitsgrade zu lösen, so daß das Stäckelsche Theorem selbst aus den Levi-Civitaschen allgemeinen Bedingungen abgeleitet wird.

§ 2. Zurückführung der Liouvilleschen auf die Stäckelsche Form. Nach dem Liouvilleschen Theorem sind die Gleichungen eines dynamischen Systems durch Quadraturen lösbar, wenn die kinetische und die potentielle Energie die Form

$$E_{\text{kin}} = T = \frac{1}{2}\left\{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)\right\} \cdot \left\{\sum_{h=1}^{f} A_h(q_h)\,\dot{q}_h^2\right\} \tag{1}$$

und

$$E_{\text{pot}} = V = \frac{\sum_{h=1}^{f} \Psi_h(q_h)}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \tag{2}$$

---

[1]) P. Stäckel, Math. Ann. **42**, 537, 1893; vgl. auch Appell, l. c., S. 433. — [2]) F. Levi-Civita, ebenda **59**, 383, 1904; auch Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) Bd. V, Kap. 3, Ziff. 13.

haben. Nach dem Stäckelschen Theorem ist die notwendige und ausreichende Bedingung dafür, daß die Hamilton-Jacobische Gleichung für ein dynamisches System, dessen kinetische Energie die in § 1 gegebene Form hat und dessen potentielle Energie eine Funktion der Koordinaten allein ist, separierbar ist, die Existenz von f^2 Funktionen

$$\varphi_{hk}(q_h) \quad (h, k = 1, 2, \ldots, f)$$

und von einem System von f Funktionen

$$\psi_h(q_h) \qquad (h = 1, 2, \ldots, f),$$

derart, daß

$$E_{\text{kin}} = K = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^{f} \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} p_h^2 \tag{3}$$

und

$$E_{\text{pot}} = V = \sum_{h=1}^{f} \frac{\psi_h(q_h)}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} \tag{4}$$

mit

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varphi_{11}(q_1), & \varphi_{21}(q_2), & \ldots, & \varphi_{f1}(q_f) \\ \varphi_{12}(q_1), & \varphi_{22}(q_2), & \ldots, & \varphi_{f2}(q_f) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_{1f}(q_1), & \varphi_{2f}(q_2), & \ldots, & \varphi_{ff}(q_f) \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Anstatt nun (1) auf seine reziproke Form K vermittelst der Beziehungen $p_i = \partial T / \partial \dot{q}_i$ zu bringen, wollen wir (3) in ihre reziproke Form T unter Verwendung der Beziehungen $\dot{q}_i = \partial K / \partial p_i$ überführen. Dadurch geht (3) über in

$$E_{\text{kin}} = T = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^{f} \Delta \cdot \dot{q}_h^2 \Big/ \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}}. \tag{6}$$

Um nun zu zeigen, daß (1) und (2) in die Form (6) bzw. (4) gebracht werden können, wollen wir die Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Phi_1 A_1, & \Phi_2 A_2, & \Phi_3 A_3, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & (-1)^{f-1} \Phi_f A_f \\ A_1, & A_2, & 0, & 0, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & 0 \\ 0, & A_2, & A_3, & 0, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & A_{f-2}, & A_{f-1}, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & 0, & A_{f-1}, & A_f \end{vmatrix} \tag{7}$$

betrachten, die von den beiden von Vrkljan vorgeschlagenen Formen verschieden ist. Die zu $(-1)^{i-1}\Phi_i A_i$ gehörende Unterdeterminante hat die Form

$$\begin{vmatrix} A_1, & A_2, & 0, & 0, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & 0 \\ 0, & A_2, & A_3, & 0, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & A_{i-1}, & 0, & 0, & \ldots, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & 0, & A_{i+1}, & 0, & \ldots, & 0, & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & 0, & 0, & 0, & \ldots, & A_{f-1}, & A_f \end{vmatrix} . \tag{8}$$

Entwickeln wir diese Determinante sukzessive nach den Elementen ihrer ersten $(i-2)$ *Spalten* und dann nach den Elementen der übrigen $(f-i+1)$ *Zeilen*, so erhalten wir unmittelbar für ihren Wert

$$A_1 A_2 \cdots A_{i-1} A_{i+1} \cdots A_f = \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{i1}} . \tag{9}$$

Da

$$\Delta = \sum_{i=1}^{f} \Phi_i A_i \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{i1}}$$

ist, so liefert die Gleichung (9)

$$\Delta = \left\{ \sum_{i=1}^{f} \Phi_i \right\} \prod_{j=1}^{f} A_j . \tag{10}$$

Setzen wir in (6) den Wert für $\partial \Delta / \partial \varphi_{k1}$ und Δ nach (9) und (10) ein, so erhalten wir

$$E_{\text{kin}} = T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f} \Delta \dot{q}_k^2 / (A_1 A_2 \cdots A_{k-1} A_{k+1} \cdots A_f)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{f} \Phi_i \right\} \cdot \left\{ \sum_{k=1}^{f} A_k \dot{q}_k^2 \right\} ,$$

was mit (1) identisch ist.

Ebenso geht Gleichung (4) unter Verwendung von (9) und (10) über in

$$E_{\text{pot}} = V = \sum_{k=1}^{f} \frac{\varphi_k}{\Delta} \cdot A_1 A_2 \cdots A_{k-1} A_{k+1} \cdots A_f$$

$$= \frac{\sum_{k=1}^{f} \varphi_k / A_k}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i} = \frac{\sum_{k=1}^{f} \Psi_k}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i} \quad \text{mit} \quad \Psi_k = \frac{\varphi_k}{A_k} ,$$

und das ist mit (2) identisch.

§ 3. Die Levi-Civitaschen Bedingungen für den Fall $f = 2$. Für ein allgemeines dynamisches System, dessen Hamiltonsche Funktion H die Zeit nicht explizite enthält, können die Levi-Civitaschen Bedingungen in der Form

$$\begin{vmatrix} 0 & \partial H/\partial q_i, & \partial H/\partial p_i \\ \partial H/\partial q_j, & \dfrac{\partial^2 H}{\partial q_i\,\partial q_j}, & \dfrac{\partial^2 H}{\partial p_i\,\partial q_j} \\ \partial H/\partial p_j, & \dfrac{\partial^2 H}{\partial q_i\,\partial p_j}, & \dfrac{\partial^2 H}{\partial p_i\,\partial p_j} \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} i, j = 1, 2, \ldots, f \\ i \neq j \end{pmatrix} \tag{11}$$

geschrieben werden. Wir wollen nun voraussetzen, daß H einem dynamischen Problem entspricht, für das es die Form

$$H = K + V = \tfrac{1}{2} \sum_i \sum_j B_{ij}\, p_i p_j + V(q_1 \ldots q_f) \tag{12}$$

annimmt, wo die B-Funktionen der q allein sind. Setzen wir diesen Wert für H in (11) ein, so erhalten wir ein Glied vom vierten Grade in p, eines vom zweiten und ein drittes von nulltem Grade. Da (11) als eine Identität zu behandeln ist, können wir die Koeffizienten dieser Glieder Null setzen und erhalten drei Bedingungsgleichungen. Insbesondere lautet die durch Nullsetzen der von p unabhängigen Glieder gewonnene Gleichung

$$\frac{\partial^2 K}{\partial p_i\,\partial p_j} \cdot \frac{\partial V}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0.$$

So gelangen wir unter der Annahme, daß die beiden letzten Faktoren von Null verschieden sind, zu dem Falle, in dem K die Form hat, auf die das Stäckelsche Theorem anwendbar ist, nämlich

$$K = \sum_{i=1}^{f} \tfrac{1}{2} B_i p_i^2$$

oder

$$H = \sum_{i=1}^{f} \tfrac{1}{2} B_i p_i^2 + V(q_1 \ldots q_f).$$

Für den Spezialfall $f = 2$ können wir schreiben

$$H = \tfrac{1}{2}(B_1 p_1^2 + B_2 p_2^2) + V(q_1, q_2), \tag{13}$$

wo B_1 und B_2 beide Funktionen von q_1, q_2 allein sind. Setzen wir diesen Wert für H in die entwickelte Form von (11)[1])

$$\frac{\partial^2 H}{\partial q_1\,\partial q_2} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_2} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_1\,\partial p_2} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_2} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_2\,\partial p_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_2} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_1} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_1\,\partial p_2} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_2} = 0$$

[1]) Dieses Verfahren ist in Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik **2**, 40, 1927, angegeben.

ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial^2 B_1}{\partial q_1\,\partial q_2}\cdot\frac{p_1^2}{2}+\frac{\partial^2 B_2}{\partial q_1\,\partial q_2}\cdot\frac{p_2^2}{2}+\frac{\partial^2 V}{\partial q_1\,\partial q_2}\right)B_1 B_2 p_1 p_2$$
$$-\frac{\partial B_2}{\partial q_1}p_2 B_1 p_1\left(\frac{\partial B_1}{\partial q_2}\cdot\frac{p_1^2}{2}+\frac{\partial B_2}{\partial q_2}\cdot\frac{p_2^2}{2}+\frac{\partial V}{\partial q_2}\right)$$
$$-\frac{\partial B_1}{\partial q_2}p_1 B_2 p_2\left(\frac{\partial B_1}{\partial q_1}\cdot\frac{p_1^2}{2}+\frac{\partial B_2}{\partial q_1}\cdot\frac{p_2^2}{2}+\frac{\partial V}{\partial q_1}\right)=0. \quad (14)$$

Beseitigen wir den gemeinsamen Faktor $p_1 p_2$ und setzen die Koeffizienten von p_1^2 und p_2^2, sowie das von p_1 und p_2 unabhängige Glied gleich Null, so haben wir die Gleichungen

$$-B_1 B_2(\partial^2 B_1/\partial q_1\,\partial q_2)+B_1(\partial B_2/\partial q_1)(\partial B_1/\partial q_2)$$
$$+B_2(\partial B_1/\partial q_2)(\partial B_1/\partial q_1)=0, \quad (15)$$
$$-B_1 B_2(\partial^2 B_2/\partial q_1\,\partial q_2)+B_1(\partial B_2/\partial q_1)(\partial B_2/\partial q_2)$$
$$+B_2(\partial B_1/\partial q_2)(\partial B_2/\partial q_1)=0, \quad (16)$$
$$-B_1 B_2(\partial^2 V/\partial q_1\,\partial q_2)+B_1(\partial B_2/\partial q_1)(\partial V/\partial q_2)$$
$$+B_2(\partial B_1/\partial q_2)(\partial V/\partial q_1)=0, \quad (17)$$

Diese bilden ein System partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung in den drei Unbekannten B_1, B_2 und V und den unabhängigen Veränderlichen q_1 und q_2. Ich will jetzt zeigen, daß die allgemeine Lösung dieses Gleichungssystems (15), (16), (17) die kinetische Energie T (reziproke Form von K) und die potentielle Energie V auf die vom Liouvilleschen Theorem geforderte Form reduziert.

Da (15) und (16) V nicht enthalten, wollen wir diese Gleichungen unabhängig von (17) betrachten. Wir können die Ordnung der Gleichungen (15) und (16) unmittelbar auf Eins vermindern. Denn (15) kann in der Form

$$B_1 B_2\frac{\partial^2 B_1}{\partial q_1\,\partial q_2}=\frac{\partial B_1}{\partial q_2}\cdot\frac{\partial}{\partial q_1}(B_1 B_2),$$

d. h.

$$B_1 B_2\frac{\partial}{\partial q_1}(\partial B_1/\partial q_2)-\frac{\partial B_1}{\partial q_2}\cdot\frac{\partial}{\partial q_1}(B_1 B_2)=0$$

geschrieben werden, woraus folgt

$$\frac{\partial}{\partial q_1}\left(\frac{\partial B_1/\partial q_2}{B_1 B_2}\right)=0;$$

also

$$\frac{\partial B_1}{\partial q_2}=B_1 B_2 Y. \quad (18)$$

Entsprechend erhalten wir aus (16)

$$\frac{\partial B_2}{\partial q_1}=B_1 B_2 X, \quad (19)$$

wo X und Y Funktionen von q_1 allein bzw. q_2 allein bedeuten, wovon wir später Gebrauch machen werden. Das System (18), (19) können wir folgendermaßen lösen:

(18) läßt sich in der Form schreiben

$$B_2 = \frac{\partial B_1/\partial q_2}{B_1 Y}.$$

Partielle Differentiation nach q_1 auf beiden Seiten liefert

$$\frac{\partial B_2}{\partial q_1} = \frac{B_1 \dfrac{\partial^2 B_1}{\partial q_1 \partial q_2} - \dfrac{\partial B_1}{\partial q_2} \cdot \dfrac{\partial B_1}{\partial q_1}}{B_1^2 Y}. \tag{20}$$

Nach (19) ist unter Verwendung von (18)

$$\partial B_2/\partial q_1 = B_1 B_2 X = X\,(\partial B_1/\partial q_2)/Y.$$

Setzen wir diesen Wert für $\partial B_2/\partial q_1$ in (20) ein, so ergibt sich

$$B_1 \frac{\partial^2 B_1}{\partial q_1 \partial q_2} - \frac{\partial B_1}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial B_1}{\partial q_1} = B_1^2 \frac{\partial B_1}{\partial q_2} X,$$

also

$$\frac{\partial}{\partial q_2}\left(\frac{\partial B_1/\partial q_1}{B_1}\right) = \frac{\partial B_1}{\partial q_2} X = \frac{\partial}{\partial q_2}(B_1 X),$$

also

$$\frac{\partial B_1/\partial q_1}{B_1} = B_1 X + X_1$$

oder

$$\frac{\partial B_1}{\partial q_1} = B_1 X_1 + B_1^2 X. \tag{21}$$

Dies ist eine gewöhnliche Differentialgleichung, die den Spezialfall $n = 2$ der Bernoullischen Gleichung[1])

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} + Py = Qy^n$$

darstellt, die mit Hilfe der Substitution $z = y^{1-n}$ in eine gewöhnliche lineare Gleichung überführt werden kann und deren Lösung die Form

$$z = (\text{Funktion von } x) + C\,(\text{Funktion von } x)$$

hat. Wenden wir dies auf Gleichung (21) an, so muß die willkürliche Konstante C durch eine willkürliche Funktion von q_2 und da $n = 2$ ist, z durch $1/B_1$ ersetzt werden. Die allgemeine Lösung von (21) hat also die Form

$$\begin{aligned} 1/B_1 &= (\text{Funktion von } q_1) + (\text{Funktion von } q_1)\,(\text{Funktion von } q_2). \\ &= (\text{Funktion von } q_1)\,(\text{Funktion von } q_1 + \text{Funktion von } q_2). \\ &= A_1(q_1)\left\{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)\right\}, \end{aligned}$$

[1]) Vgl. z. B. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen, 2. Aufl., S. 11.

also

$$B_1 = \frac{1}{\{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)\}} \cdot \frac{1}{A_1(q_1)}. \tag{22}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für B_1 in Gleichung (18) erhalten wir

$$B_2 Y = -\frac{1}{A_1(q_1)} \cdot \frac{\Phi_2'(q_2)}{\{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)\}^2} \cdot \{A_1(q_1)[\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)]\}$$

oder

$$B_2 = -\frac{\Phi_2'(q_2)}{Y} \cdot \frac{1}{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)},$$

was der Form

$$B_2 = \frac{1}{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)} \cdot \frac{1}{A_2(q_2)} \tag{23}$$

gleichbedeutend ist. Die Gleichungen (22) und (23) stellen die allgemeine Lösung von (15) und (16) dar. Nun können wir Gleichung (17) durch Einsetzen der aus (22) und (23) für B_1 und B_2 erhaltenen Werte lösen. Mit den Substitutionen

$$B_1 = \frac{1}{A_1(\Phi_1 + \Phi_2)}; \quad \frac{\partial B_1}{\partial q_2} = -\frac{\Phi_2'}{A_1(\Phi_1 + \Phi_2)^2},$$

$$B_2 = \frac{1}{A_2(\Phi_1 + \Phi_2)}; \quad \frac{\partial B_2}{\partial q_1} = -\frac{\Phi_1'}{A_2(\Phi_1 + \Phi_2)^2}$$

reduziert sich Gleichung (17) nach Durchmultiplizieren mit $A_1 A_2 (\Phi_1 + \Phi_2)^3$ auf

$$(\Phi_1 + \Phi_2)\frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_2} + \Phi_1'\frac{\partial V}{\partial q_2} + \Phi_2'\frac{\partial V}{\partial q_1} = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial}{\partial q_1}\left(\Phi_1 \frac{\partial V}{\partial q_2}\right) + \frac{\partial}{\partial q_2}\left(\Phi_2 \frac{\partial V}{\partial q_1}\right) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial q_1}\left\{\frac{\partial}{\partial q_2}(V\Phi_1)\right\} + \frac{\partial}{\partial q_2}\left\{\frac{\partial}{\partial q_1}(V\Phi_2)\right\} = 0$$

oder

$$\frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2}\{V(\Phi_1 + \Phi_2)\} = 0,$$

was bei wiederholter Integration

$$(\Phi_1 + \Phi_2)V = \Psi_1(q_1) + \Psi_2(q_2),$$

oder

$$V = \frac{\Psi_1(q_1) + \Psi_2(q_2)}{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)} \tag{24}$$

liefert.

Setzen wir die Werte für B_1 und B_2 aus (22) und (23) in den Ausdruck für die kinetische Energie in (13) ein, so erhalten wir

$$E_{\text{kin}} = K = \frac{1}{2}\,\frac{1}{(\Phi_1 + \Phi_2)} \cdot \left\{\frac{p_1^2}{A_1} + \frac{p_2^2}{A_2}\right\}$$

mit der reziproken Form

$$E_{\text{kin}} = T = \frac{1}{2}\,\{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)\} \cdot \{A_1(q_1)\,\dot{q}_1^2 + A_2(q_2)\,\dot{q}_2^2\}, \quad (25)$$

was genau die Form (1) des Liouvilleschen Theorems für $f = 2$ ist. Ebenso ist

$$E_{\text{pot}} = V = \frac{\Psi_1(q_1) + \Psi_2(q_2)}{\Phi_1(q_1) + \Phi_2(q_2)}$$

die Gleichung (2) für $f = 2$.

Wir haben daher allgemein bewiesen, daß für Systeme von zwei Freiheitsgraden das Liouvillesche und das Stäckelsche Theorem vollständig äquivalent sind.

Anstatt uns auf $f = 2$ zu beschränken, können wir diese Methode verallgemeinern und zu einem System partieller Differentialgleichungen gelangen, die an die Stelle von (15), (16) und (17) treten. Man sieht leicht ein, daß das (15) und (16) ersetzende System folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 B_k}{\partial q_i\,\partial q_j}\,B_i\,B_j - \frac{\partial B_j}{\partial q_i}\,B_i\,\frac{\partial B_k}{\partial q_j} - \frac{\partial B_i}{\partial q_j}\,B_j\,\frac{\partial B_k}{\partial q_i} = 0 \\ &\qquad\left(\begin{matrix} i, j, k = 1, 2, \ldots, f \\ i \neq j \end{matrix}\right), \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

ein System von $\frac{1}{2} f^2(f-1)$ partiellen Differentialgleichungen. An die Stelle von (17) tritt

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\,\partial q_j}\,B_i\,B_j - \frac{\partial B_j}{\partial q_i}\,B_i\,\frac{\partial V}{\partial q_j} - \frac{\partial B_i}{\partial q_j}\,B_j\,\frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \\ &\qquad\left(\begin{matrix} i, j = 1, 2, \ldots, f \\ i \neq j \end{matrix}\right), \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

was ein System von $\frac{1}{2} f(f-1)$ Gleichungen ergibt. Durch Auffinden der allgemeinen Lösung für das System der $\frac{1}{2}(f-1) f(f+1)$ durch (26) und (27) gegebenen Gleichungen sollte es möglich sein, das Stäckelsche Theorem auf einem anderen als dem von Stäckel selbst benutzten Wege zu beweisen. In dieser Richtung gefundene Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Über den möglichen physikalischen Sinn der negativen Energie der Elektronen.

Von **H. Mandel** in Leningrad.

(Eingegangen am 17. November 1934.)

Die Voraussetzung einer indefiniten Metrik im Hilbert-Raum ermöglicht die Elektronen mit negativer kinetischer Energie als Positronen aufzufassen. Der dabei hervorkommende Formalismus ist im wesentlichen der Diracschen Theorie des Positrons äquivalent.

Die Diracsche Theorie des Positrons ermöglichte es, die negative und positive Elektrizität als einen Überschuß bzw. einen Mangel, im Vergleich mit einer gewissen „normalen Dichte" von nur einer einzigen elektrischen Substanz, aufzufassen. Leider bietet die Diracsche Theorie einige formale Schwierigkeiten, die mit der Unendlichkeit dieser „normalen Dichte" zusammenhängen. Deswegen scheint uns jeder Versuch, der auf demselben Wege in irgendeiner Weise die Einführung einer solchen unendlichen elektrischen Dichte vermeiden könnte, als wünschenswert[1]).

1. Die Normierungsbedingung für Wellenfunktionen eines Elektrons

$$\int \bar{\psi}(\alpha)\, \psi(\alpha)\, d\alpha = 1 \tag{1}$$

[$\bar{\psi}(\alpha)$ ist das Komplexkonjugierte von $\psi(\alpha)$] wird immer mit dem Pythagoreischen Satz, d. h. mit der Normierung der Vektoren im Hilbert-Raum identifiziert. Dies setzt aber eine positiv-definite Metrik im Hilbert-Raum voraus.

Die indefinite pseudoeuklidische Metrik wäre dadurch charakterisiert, daß man für einen Einheitsvektor $\psi(\alpha)$ im Hilbert-Raum statt (1)

$$\int \bar{\psi}(\alpha)\, \psi(\alpha)\, \varepsilon(\alpha)\, d\alpha = \varepsilon_\psi \tag{2}$$

setzt, wo $\varepsilon(\alpha)$ und $\varepsilon_\psi = \pm 1$ sein können. (2) kann geometrisch in zweifacher Weise interpretiert werden.

1. Es können die Größen

$$\sqrt{\varepsilon(\alpha)}\, \psi(\alpha) \quad \text{und} \quad \sqrt{\varepsilon(\alpha)}\, \bar{\psi}(\alpha) \tag{3}$$

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Ähnliche Bestrebungen, aber einen anderen Grundgedanken, finden wir in einer nach dem Abschluß dieser Note soeben erschienenen Arbeit von W. Pauli u. V. Weisskopf (Helv. phys. Acta **7**, 709, 1934). Übrigens legt die Theorie von Pauli und Weisskopf die relativistische Wellengleichung ohne Spin, die sich als unrichtig erwiesen hat, zugrunde.

als Vektorkomponenten eingeführt werden; bei $\varepsilon(\alpha) = -1$ würden sie den imaginären Vektorkomponenten in der Relativitätstheorie entsprechen; oder

2. es können $\psi(\alpha)$ als kontravariante und

$$\varphi(\alpha) = \varepsilon(\alpha)\,\overline{\psi}(\alpha) \tag{4}$$

als die ihnen zugeordneten kovarianten Komponenten betrachtet werden. Im folgenden behalten wir den Ansatz (4). Somit nimmt (2) die Form an:

$$\int \varphi(\alpha)\,\psi(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \varepsilon_{\psi}. \tag{5}$$

Die Lösung des Eigenwertproblems für einen Operator $L(\alpha)$

$$L(\alpha)\,\psi(\alpha) = \psi(\alpha)\,\lambda \tag{6}$$

und also auch sein Eigenwertspektrum wird keine Änderung im Vergleich zu dem positiv-definiten Falle erleiden. Die Eigenwerte λ_n lassen sich aber vielmehr folgendermaßen

$$\lambda_n = \frac{\int \varphi_n(\alpha)\,L(\alpha)\,\psi_n(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}{\int \varphi_n(\alpha)\,\psi_n(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha} \tag{7}$$

ausdrücken.

Ein Orthogonalsystem von Einheitsvektoren erfüllt die Bedingungen

$$\int \varphi_m(\alpha)\,\psi_n(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \varepsilon_{\psi_n}\,\delta_{mn}. \tag{8}$$

Ist es ein vollständiges System, so hat man ferner

$$\sum_n \varepsilon_{\psi_n}\,\varphi_n(\alpha')\,\psi_n(\alpha) = \delta(\alpha' - \alpha), \tag{9}$$

oder anders geschrieben

$$\sum_n \varepsilon_{\psi_n}\,\overline{\psi}_n(\alpha')\,\psi_n(\alpha) = \varepsilon(\alpha)\,\delta(\alpha' - \alpha).$$

Ein Operator $L(\alpha)$ ist reell, wenn für zwei beliebige Vektoren $\psi_1(\alpha)$ und $\psi_2(\alpha)$

$$\int \varphi_2(\alpha)\,L(\alpha)\,\psi_1(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \overline{\int \varphi_1(\alpha)\,L(\alpha)\,\psi_2(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}. \tag{10}$$

Die Eigenwerte von $L(\alpha)$ sind dann reell.

2. Nun müssen wir aus physikalischen Betrachtungen schließen können, welchen Vektoren und welchen Vektorkomponenten der Wert $\varepsilon = +1$ und welchen der Wert $\varepsilon = -1$ gehört.

Wichtig dabei ist die bisher gewohnte Annahme, die Dichtefunktion $\varrho(\alpha)$ des Elektrons im Zustande $\psi(\alpha)$ als ein Tensorprodukt von zwei Kom-

ponenten: einer kovarianten $\varphi(\alpha)$ und einer kontravarianten $\psi(\alpha)$, *desselben* Vektors $\psi(\alpha)$ zu definieren, d. h.

$$\varrho(\alpha) = \varphi(\alpha)\,\psi(\alpha). \tag{11}$$

Der Ansatz (11) ist für die folgenden Betrachtungen entscheidend, denn es ergibt sich auf diese Weise die Möglichkeit, daß die Dichtefunktion $\varrho(\alpha)$ nicht nur positive, sondern auch negative Werte annimmt.

Versuchsweise machen wir den folgenden Ansatz:

Für alle Vektoren im Teilraum, der den positiven Eigenwerten der kinetischen Energie des Elektrons entspricht, soll $\varepsilon = +1$ sein und für Vektoren im Teilraum der negativen Eigenwerte $\varepsilon = +1$. Da zu jedem positiven Wert des Spektrums der kinetischen Energie ein negativer Wert gehört, so wird auf diese Weise der ganze Hilbert-Raum in zwei gleiche Teilräume mit $\varepsilon = +1$ und $\varepsilon = -1$ geteilt.

Jede Änderung des Zustandes eines Elektrons (als eines quantenmechanischen Systems) kann als eine Richtungsänderung des Zustandsvektors $\psi(\alpha)$ im Hilbert-Raum aufgefaßt werden. Entwickelt man diesen Vektor nach den Eigenvektoren der kinetischen Energie, die allen positiven sowie negativen Eigenwerten entsprechen,

$$\psi(\alpha, t) = \sum_n c_n(t)\,\psi_n(\alpha), \tag{12}$$

so wird diese Änderung von $\psi(\alpha, t)$ offenbar durch die Änderung der Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$ hervorgerufen.

Wenn man den Vektor $\psi(\alpha)$ dem Nullkegel nahe bringen will, so müßte man irgendwelche der Koeffizienten $c_n(t)$ ins Unendliche wachsen lassen.

Bei gegebenem Wert des reinmechanischen Impulses (gegebenen E^2_{kin}), bei $\varepsilon_\psi = +1$ und bei gleichen Phasenfaktoren muß (12) die Form

$$\psi(\alpha, t) = ch\,\Theta(t)\,\psi_{+|E_{\text{kin}}|}(\alpha) + sh\,\Theta(t)\,\psi_{-|E_{\text{kin}}|}(\alpha) \tag{13}$$

haben.

Ein Übergang dieses Vektors $\psi(\alpha, t)$ vom Gebiet $\varepsilon = +1$ ins Gebiet $\varepsilon = -1$ kann also nicht durch stetige Änderung von $\Theta(t)$ erzielt werden. Der Nullkegel ist vielmehr ein singulärer Kegel für die Wellenfunktion. Eine Lösung der Wellengleichung, die sich als stetige Funktion des Parameters t ändern muß, ist wohl nicht imstande, durch den Nullkegel durchzukommen.

Wir schließen daraus, daß man auch in der Quantenmechanik des Einelektronenproblems ebenso, wie in der klassischen Mechanik auf diese Weise ein Verbot, die Schwelle zwischen den Werten $+mc^2$ und $-mc^2$ der kinetischen Energie zu überspringen, folgern könnte. Dies Verbot

sichert zugleich die Erhaltung der Ladung des Elektrons beim Einkörperproblem.

Als physikalische Größen α, deren Eigenwerte das Argumentengebiet für die Komponenten $\psi(\alpha)$ darstellen, wählen wir z. B. die „über die Zitterbewegung gemittelten" räumlichen Koordinaten $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, $\tilde{z}$ zusammen mit der Spinvariablen; statt des Diracschen ζ müssen dann in der üblichen Weise[1]) die Größen $s = (\vec{\sigma}\,\vec{P}_I)$ und $\gamma = \frac{E_{\text{kinet}}}{|E_{\text{kinet}}|}$ benutzt werden ($\vec{P}_I$ = Einheitsvektor in der Richtung des Vektors $\vec{p} - \frac{e}{c}A$); s und γ sind beide nur der Eigenwerte $+1$, -1 fähig. Die Gesamtheit der vier Koordinaten $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, $\tilde{z}$, s soll einfach mit $\tilde{x}$ bezeichnet werden. Das Vorzeichen von $\varepsilon(x\gamma)$ wird somit nur durch γ bestimmt:

$$\varepsilon(\tilde{x}, \gamma) = \gamma. \tag{14}$$

In der folgenden Betrachtung brauchen wir zunächst solche Vektoren $\psi_n(\alpha)$, die Zustände repräsentieren, bei denen die kinetische Energie des Elektrons einen bestimmten Wert $E^{(n)}_{\text{kin}}$ hat. In dem Falle, wo dies (wir wollen es „Voraussetzung A" nennen) erfüllt ist, wird die Verwendung der obigen Formeln besonders einfach.

Ist $E^{(n)}_{\text{kin}}$ positiv, also $\varepsilon_{\psi_n} = +1$, so verschwinden nämlich alle Komponenten $\psi_n(\tilde{x}, \gamma)$ mit $\varepsilon(\tilde{x}, \gamma) = -1$, und bei negativen $E^{(n)}_{\text{kin}}$ verschwinden alle Komponenten mit $\varepsilon(\tilde{x}, \gamma) = +1$. Daher ist im ersten Falle $\varrho_n(x, \gamma) = \varphi_n(\tilde{x}, \gamma)\,\psi_n(\tilde{x}, \gamma)$ durchweg positiv und im letzten durchweg negativ. In diesen beiden Fällen (d. h. bei der „Voraussetzung A") können wir also γ im Argument der Wellenfunktionen fortlassen.

Es hat allerdings keinen Sinn, über negative Wahrscheinlichkeitsdichte zu sprechen; im Falle eines Einelektronenproblems ist es aber auch inkonsequent, sich der Wahrscheinlichkeitsbegriffe zu bedienen. Dagegen kann *negative Dichte* $\varrho(\tilde{x})$ bzw. negative Ladungsdichte einen wohldefinierten Sinn haben.

Dementsprechend soll im folgenden versucht werden, das Elektron mit negativer kinetischer Energie als ein Teilchen mit entgegengesetztem Zeichen der Ladung, d. h. als ein Positron zu deuten.

3. Der Ladungsdichte

$$S^4(\tilde{x}) = e \sum_{s,\,\gamma} \varrho(x, \gamma) = e\,\varphi(\tilde{x})\,\alpha^4\,\psi(\tilde{x}) \tag{15 a}$$

(e ist die Ladung des Elektrons)

[1]) Vgl. z. B. bei W. H. Furry u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **45**, 248, 1934. Der Unterschied der „gemittelten" Koordinaten $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, $\tilde{z}$ von den „wahren" Koordinaten des Elektrons x, y, z ist natürlich nicht größer als die de Broglie-sche Wellenlänge.

muß die Stromdichte

$$S^j(x) = e\,\varphi(x)\,\alpha^j\,\psi(x), \quad j = 1, 2, 3 \tag{15 b}$$

zur Seite gestellt werden.

Das Geschwindigkeitsfeld des Teilchens $v^j(x)$ definiert man wie üblich

$$v^j(\tilde{x}) = c\,\frac{S^j(\tilde{x})}{S^4(x)}. \tag{16}$$

Im Falle $\sum_{s,\gamma} \varrho(x,\gamma) < 0$ und wegen $e < 0$ ist v^j parallel zu S^j gerichtet, so daß man sagen kann, daß der Strom dann tatsächlich dort durch eine längs v^j sich bewegende positive Elektrizität übertragen wird.

Den Energiedichtetensor des Materiefeldes schreiben wir in gewöhnlichen Koordinaten x, y, z, ζ (gekürzt: x, ζ) in der Form:

$$T^{ik}(x,t) = \varphi(x,t)\,c\,\alpha^i P^k \psi(x,t), \quad i, k = 1, 2, 3, 4 \tag{17}$$

wobei

$$P_k(x,t) = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial}{\partial x^k} - \frac{e}{c}\,A_k.$$

Die Erhaltungssätze lauten mit diesen Bezeichnungen wie üblich

$$\sum_k \frac{\partial T^{ik}}{\partial x^k} = \sum_k S_k \mathfrak{M}^{ik}, \tag{18}$$

$$\left(\mathfrak{M}_{ki} = \frac{\partial A_k}{\partial x^i} - \frac{\partial A_i}{\partial x^k}\right).$$

Nach dem Übergang zu den Veränderlichen $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}, s, \gamma$ wird daraus

$$T^{ik}(\tilde{x},t) = \varphi(\tilde{x},t)\,\alpha^i P^k(\tilde{x},t)\,\psi(\tilde{x},t). \tag{19}$$

Im Zustande, wo die kinetische Energie des Elektrons einen negativen Eigenwert cP'^4 hat, ist $\int \varphi(\tilde{x},t)\,\alpha^4\,\psi(\tilde{x},t)\,\mathrm{d}\tilde{x} = -1$ und die gesamte kinetische Energie des Materiefeldes dieses Elektrons

$$\int T^{44}(\tilde{x}\,t)\,\mathrm{d}\tilde{x} = \int \varphi(\tilde{x},t)\,\alpha^4\,\psi(\tilde{x},t)\,c\,P'^4\,\mathrm{d}\tilde{x} = c|P'^4| \tag{20}$$

ist stets positiv.

Ähnlich wie bei dem elektrischen Strom können wir sagen, daß auch bei negativem Eigenwert des Operators cP'^4 die Dichte der Energieströmung $\varphi(\tilde{x},t)\,\alpha^j\,cP'^4\,\psi(\tilde{x},t)$ äquivalent ist einem Strom der positiven Energiedichte mit der Geschwindigkeit

$$v^j(\tilde{x},t) = \frac{\varphi(\tilde{x},t)\,c\,\alpha^j\,P'^4\,\psi(\tilde{x},t)}{\varphi(\tilde{x},t)\,\alpha^4\,P'^4\,\psi(\tilde{x},t)}. \tag{21}$$

Im feldfreien Falle ist einfach

$$v^j = c\,\frac{P'^j}{P'^4}, \tag{22}$$

d. h. die Geschwindigkeit ist bei $cP'^4 < 0$ dem Impuls entgegengerichtet, wie es zu erwarten war.

Die Bewegungsgleichungen wollen wir nicht für die Operatoren, sondern für deren Komponenten schreiben wie folgt (die Voraussetzung „A“ soll dabei nicht mehr aufrechterhalten werden):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{\zeta=1}^{4}\int \varphi(x,\zeta,t)\,P^j\,\psi(x,\zeta,t)\,\mathrm{d}x$$

$$= e\sum_{\zeta=1}^{4}\int\left\{\varphi(x,\zeta,t)\,E^j(x,t)\,\psi(x,\zeta,t)+\frac{1}{c}[\vec{v}(x,t)\,\vec{H}(x,t)]^j\right\}\mathrm{d}x = F^j. \tag{23}$$

Demgemäß sollen F^j als mechanische Kraft und

$$\mathfrak{F}^j(x,t) = e\sum_{\zeta=1}^{4}\left\{\varphi(x,\zeta,t)\,E^j(x,t)\,\psi(x,\zeta,t)+\frac{1}{c}[\vec{v}(x,t)\,\vec{H}(x,t)]^j\right\} \tag{24}$$

als Kraftdichte definiert werden.

Als vierte Zeile kommt der Energiesatz

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{\zeta=1}^{4}\int\varphi(x,\zeta,t)\,c\,P^4\,\psi(x,\zeta,t)\,\mathrm{d}x = e\int\left(\vec{v}(x,t)\cdot\vec{E}(x,t)\right)\mathrm{d}x$$

$$= \int\left(\vec{v}(x,t)\,\vec{\mathfrak{F}}(x,t)\right)\mathrm{d}x = W. \tag{25}$$

Es sei die mechanische Leistung W positiv; dann wächst die stets positive kinetische Energie des Materiefeldes auch im Falle, wenn das Elektron im Anfangszustand einen bestimmten negativen Eigenwert der Energie hatte und wenn der Zustandsindex ε_ψ auch fortwährend negativ, d. h.

$$\sum_{\zeta=1}^{4}\int\varphi(x,\zeta,t)\,\psi(x,\zeta,t)\,\mathrm{d}x = -1 \tag{26}$$

bestehen bleibt, so daß in $\sum_\zeta\int\psi(x,\zeta,t)\,cP^4\psi(x,\zeta,t)\,\mathrm{d}x$ die „hauptsächliche Rolle“ dabei zu den niedrigeren negativen (nach dem absoluten Betrage größeren) Eigenwerten übergehen wird.

Im Falle hoher Quantenzahlen kann man den Übergang zur klassischen Theorie durchführen und danach einfach sagen, daß bei positiver Leistung W der äußeren Kräfte ein Elektron von einem negativen Eigenwert seiner

kinetischen Energie cP'^4 zu noch niedrigeren $cP''^4 < cP'^4 < 0$ übergehen muß. In (25) kommt aber dabei nur der Zuwachs des absoluten Betrages $|cP'^4|$ zum Vorschein.

4. Eine derartige Trennung der Begriffe „Energie des Materiefeldes" und „Mittelwert der Eigenwerte des Energieoperators des Teilchens" erlaubt in den Grenzen der klassischen Wellentheorie der Materie alle dynamischen Eigenschaften der Elektronen mit negativer kinetischer Energie mit denen von Positronen, soweit sie bekannt sind, in Übereinstimmung zu bringen.

Quantelung dieses Materiefeldes führt zu Resultaten, die in bezug auf die Annihilation und Erzeugung von Paaren völlig mit den Ergebnissen der Diracschen Theorie des Positrons zusammenfallen (einschließlich diesbezügliche Eigenschaften des Vakuums); wir ziehen es aber vor, diesen Teil in einer besonderen Mitteilung zu veröffentlichen.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der quantentheoretischen Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen und Positronen mit der Strahlung.

Wir begnügen uns zunächst mit folgender diesbezüglicher elementarer Überlegung.

Da die Elektronen mit negativer Energie (also nach der hier vertretenen Ansicht vermutlich Positronen) und die gewöhnlichen Elektronen den einheitlichen Bewegungs- und Energiegesetzen (23) und (25) unterliegen, liegt es nahe anzunehmen, daß ein im äußeren Kraftfelde (z. B. in dem Coulomb-Felde eines negativ geladenen Zentrums) sich befindendes Positron durch Ausstrahlung seine Energie derart vermindern kann, daß eine der Gleichung (28) ähnliche Bilanz bestehen bleibt:

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\zeta=1}^{4} \int \varphi(x,\zeta,t)\, cP^4\, \psi(x,\zeta,t)\, \mathrm{d}x + h\nu = e \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \int \left(\vec{v}(x,t,)\, \vec{E}(x,t)\right) \mathrm{d}x, \quad (27)$$

wonach $h\nu$ immer einen positiven Wert haben soll, d. h.

$$h\nu = \widehat{E}_1 - \widehat{E}_2 > 0; \quad (28)$$

$\widehat{E}(t)$ stellt dabei die gesamte Energie des Materiefeldes des Positrons dar. Nun entspricht aber dies (im Falle $\varepsilon_\psi = -1$) einem Übergang des Elektrons von einem negativen Eigenwert $E' = -\widehat{E}(t_1) = -\widehat{E}_1$ zum höheren $E'' = -\widehat{E}(t_2) = -\widehat{E}_2 > E'$.

In diesem Sinne könnte das Photon

$$h\nu = -(E' - E'') \tag{29}$$

als Photon mit negativer Energie

$$\Delta E' = E' - E'' = -\sqrt{c^2 p_{\text{phot}}^2} \tag{30}$$

bezeichnet werden.

Deswegen ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß solch eine von Positronen ausgesandte Strahlung dementsprechend nicht in allen ihren Eigenschaften mit der gewöhnlichen Strahlung der Elektronen zusammenfällt.

5. Im allgemeineren Falle des Vorhandenseins einer beliebigen Zahl der Elektronen begnügen wir uns zunächst mit der sogenannten „klassischen Wellentheorie der Materie". Die Elektronen sollen also keine Wechselwirkungen ausüben; das elektromagnetische Feld, das auf die Elektronen einwirkt, muß somit als äußeres Feld betrachtet werden.

Es sei $\psi_a(x, \zeta)$ die Wellenfunktion des a-ten Elektrons. Die Dichtematrix wird dann durch die Summe

$$\varrho(x', \zeta', x, \zeta) = \sum_a \varphi_a(x', \zeta')\, \psi_a(x, \zeta) \tag{31}$$

und die Ladungsdichte durch

$$S^4(x) = e \sum_{\zeta=1}^{4} \sum_a \varphi_a(x, \zeta)\, \psi_a(x, \zeta) \tag{32}$$

dargestellt.

Die Ladungsdichte (32) kann in verschiedenen Punkten x, y, z ebensogut positive wie negative Werte haben.

Man kann in ähnlicher Weise auch die relativistische Dichtematrix R hinschreiben

$$R(x', \zeta', t', x, \zeta, t) = \sum \varphi_a(x' \zeta' t')\, \psi_a(x, \zeta, t). \tag{33}$$

Mit Hilfe der Dichtefunktion $\varrho(x, \zeta) = \sum_a \varphi_a(x, \zeta)\, \psi_a(x, \zeta)$ können wir den Vierervektor der Stromdichte S^i und den Tensor der Energiedichte T^{ik} bilden, ebenso wie man es mit Hilfe der Dichtefunktion $\sum_a \bar{\psi}_a(x, \zeta)\, \psi_a(x, \zeta)$ zu machen pflegt. S^i und T^{ik} genügen dabei selbstverständlich denselben Erhaltungsgleichungen wie im Falle des Einelektronenproblems.

Die Dichtematrix (31) genügt nicht der Gleichung

$$\varrho^2 = \varrho, \tag{34}$$

sondern statt dessen

$$\varrho^2(x', \zeta', x, \zeta) = \sum_a \varepsilon_{\psi_a} \varphi_a(x', \zeta') \psi_a(x, \zeta) = \varrho^*(x', \zeta', x, \zeta), \quad (35)$$

wobei

$$\varrho^{*2} = \varrho^*.$$

Ferner haben wir

$$\sum_{\zeta=1}^{4} \int \varrho(x, \zeta, x, \zeta) \, \mathrm{d}x = \sum_a \varepsilon_{\psi_a} = N_+ - N_-; \quad (36)$$

$e(N_+ - N_-)$ ist die Gesamtladung aller Elektronen und Positronen und ist im Hilbert-Raum ebenso wie in der Raum-Zeit jedenfalls invariant.

In der Voraussetzung, daß alle ε_{ψ_a} gegeben sind, kann die Matrix ϱ^* als Teilchendichtematrix bezeichnet werden, denn in diesem Falle ist

$$\sum_{\zeta=1}^{4} \int \varrho^*(x, \zeta, x, \zeta) \, \mathrm{d}x = N_+ + N_- = N, \quad (37)$$

d. h. gleich der Gesamtzahl der Elektronen und Positronen.

Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

IV. Die thermodynamischen Funktionen des Heliums.

Von **Witold Jacyna** (Jacyno) in Leningrad.

(Eingegangen am 22. November 1934.)

Es werden mit Hilfe der früher berechneten μ_u-, μ_J-, c_p- und c_v-Ausdrücke Formeln bzw. für die innere Energie, Enthalpie, Entropie, „maximale Arbeit" und das thermodynamische Potential für Helium erhalten und zur Berechnung der „Deviationen" dieser Größen von idealen Grenzwerten im Zustandsgebiet $-150^0\,C \leqq t \leqq 500^0\,C$ und $0 \leqq p \leqq 100$ kg/cm² benutzt. Am Schluß wird beispielsweise der Unterschied zwischen den „Clapeyron-Systemen" und dem „idealen Gas" am grenzverdünnten Helium („He-Clapeyron-System") nachgewiesen.

Die auf Grund unserer Theorie bestimmten Ausdrücke der thermodynamischen Funktionen enthalten neben den klassischen *Fundamental*- noch die *Korrektions*glieder. Letztere bestimmen die sogenannten „*Deviationen*", d. h. die Abweichungen der reellen Körper von den beiden idealen Grenzzuständen, nämlich vom idealen Gas ($c_v = \text{const}$, $vp = R\psi$) und von dem Clapeyronschen System [$c_v = f(t)$, $vp = R\psi$]. Bei Helium nehmen die obenerwähnten Deviationen die kleinsten absoluten Werte an und deshalb ist He auch bei Anwendung als thermometrische Substanz im Gasthermometer am besten geeignet. Es ist aber die Forderung an die Strenge der gegenwärtigen thermischen Bestimmungen so verfeinert, daß man jetzt auch die He-Deviationen keinesfalls ignorieren kann. Insbesondere für Volumenergie, Enthalpie und das thermodynamische Potential stellen die Deviationen sogar im mittleren Zustandsgebiet auch bei Helium die praktisch merkbaren Beträge von etwa 3200 m kg bzw. 7,5 kcal auf 1 kg dar.

Wir haben im folgenden nur die Deviationen zu berechnen, damit alles, was schon früher allgemein bekannt und gemäß der üblichen klassischen Ausdrücke bestimmbar war, aus der Betrachtung eliminiert werden konnte. Früher haben wir an anderer Stelle[1]) die Volumenergie des Heliums auf Grund der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} vp &= R\psi - ap\left\{10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})\right\}, \\ R = 211{,}82,\ a &= -0{,}0_5 1085,\ \psi_0 = 273{,}22,\ \eta = -0{,}0_3 685\,\sqrt[4]{p}\,\psi \end{aligned}\right\} \quad (x)$$

[1]) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, Bull. de l'Acad. Pol. (A) 1934; auch C. R. Krakau 8. Oktober 1934.

im mittleren Zustandsgebiet $-150^0\,\mathrm{C} \leqq t \leqq 500^0\,\mathrm{C}$ und $0 \leqq p \leqq 100\,\mathrm{kg/cm^2}$ mit den mittleren Abweichungen etwa 0,003% von den Experimentaldaten berechnet. Es ist an dem J- bzw. Φ-Ausdruck unmittelbar ersichtlich, daß die Rechnungen sich bedeutend erleichtern lassen, wenn man die fertigen vp-Deviationen hat. Diese sind auf Grund der Gleichung (x) gemäß der Formel

$$\Delta vp = vp - R\psi = -ap\left\{10\psi_0 - t(1 - 11\,e^{\eta})\right\}\ (\mathrm{m\,kg/kg})$$

berechnet und in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Die Deviationen Δvp der Volumenergie vp des Heliums.

t^0 C / p kg/m²	− 150	− 100	0	100	300	500
0	0	0	0	0	0	0
10^4	26	26	29,5	29	28,5	26
$10 \cdot 10^4$	275	292	296	284	269	243
$50 \cdot 10^4$	1470	1510	1482	1430	1320	1215
$100 \cdot 10^4$	2430	3040	2964	2850	2630	2430

1. *Die innere Energie U.* Mit unserer Bezeichnungsweise erhalten wir zuerst

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = C(\Gamma_v)\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \tag{1}$$

wobei $C(\Gamma_v)$ die *vorwiegende Nah*wirkung der inneren Konstitution der Körper bezeichnet[1]). Daraus folgt wegen

$$C(\Gamma_v) = \frac{A\,a\,p^2\left\{1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\frac{t}{\psi}\,\eta\right)e^{\eta}\right\}}{R + \frac{11}{4}\,a\,\frac{t}{\psi}\,p\,\eta\,e^{\eta}}$$

mit Rücksicht auf (x)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = -A\,a\,\psi\left\{1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\frac{t}{\psi}\,\eta\right)e^{\eta}\right\} \tag{2}$$

oder integriert nach p bei $t = \mathrm{const}$

$$\left.\begin{aligned} U &= U(t) + \int\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t \mathrm{d}p = -A\,a\,\psi\int\left\{1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\frac{t}{\psi}\,\eta\right)e^{\eta}\right\}\mathrm{d}p \\ &= U(t) - A\,a\,p\,\psi\left\{1 - 44\,e^{\eta}\left(\frac{5}{4}\,\frac{t}{\psi} + \frac{1}{\eta}\,\varrho_1 \Pi_3\right)\right\} \\ &= U(t) - A\,a\,p\,\psi\left\{1 - 11\,e^{\eta}(1 - \varrho_1 \Pi_4)\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Übrigens spielt hier die Anwendung der vorwiegenden Wirkung $C(\Gamma_v)$ keine grundsätzliche Rolle und erscheint die resultierende Gleichung (2) auch bei der üblichen Bezeichnungsweise identisch.

wobei

$$\varrho_1 = 1 - 5\frac{t}{\psi} = -4\left(1 - \frac{5}{4}\frac{\psi_0}{\psi}\right)$$

ist und die Funktionen Π_3 und Π_4, wie früher, gemäß den allgemeinen Beziehungen

$$\Pi_n = n!\left(\frac{1}{n!} - \frac{1}{(n-1)!\,\eta} + \frac{1}{(n-2)!\,\eta^2} - \cdots \pm \frac{1}{\eta^n}\right) \tag{4}$$

und

$$\Pi_n = 1 - \frac{n}{\eta}\Pi_{n-1} \tag{5}$$

bestimmbar sind.

Die Temperaturfunktion $U(t)$ läßt sich im Clapeyronschen Grenzzustand, d. h. bei $p = 0$, folgendermaßen berechnen. Es ist nämlich bei der Grenzverdünnung aus (3) einerseits

$$U_{p=0} = U(t) + \frac{1056\,A\,a}{b^4\,\psi^3}\left(1 - \frac{5}{4}\frac{\psi_0}{\psi}\right), \tag{6}$$

weil

$$\lim_{p=0}(p\,\psi\,\varrho_1\,e^{\eta}\,\Pi_4) = \frac{24\,\varrho_1}{b^4\,\psi^3}$$

und

$$\varrho_1 = 1 - 5\frac{t}{\psi} = -4\left(1 - \frac{5}{4}\frac{\psi_0}{\psi}\right)$$

ist. Andererseits erhält man bei $p = 0$ im allgemeinen

$$U_{p=0} = \int (c_v)_{p=0}\,dt + U_0, \tag{7}$$

wobei $U_0 = \text{const}$ und $(c_v)_{p=0}$ für Helium gemäß der Gleichung (25, III) oder auch (20, III) der früheren Mitteilung III[1]) durch

$$\left.\begin{aligned}(c_v)_{p=0} &= c_{p=0} - A\,R = c_{p0} - c_0\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} \\ &= c_{p0} + c_0\left(3 - 5\frac{\psi_0}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

bestimmt ist. Hier bedeuten die Konstanten c_{v_0} bzw. c_0 auf Grund der Versuche von Scheel und Heuse[2])

$$c_{v_0} = c_{p_0} - A\,R = 1{,}251 - 0{,}496 = 0{,}755\ (\text{cal}/^0\text{C})$$

bzw.

$$c_0 = -c_1 = 0{,}00257\ (\text{cal}/^0\text{C})$$

---

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **92**, 661, 1934. — [2]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

und die Funktion $\varrho = 2 - 5\,\frac{t}{\psi}$ ist, wegen $t = \psi - \psi_0$, in $\varrho = -\left(3 - 5\,\frac{\psi_0}{\psi}\right)$ umgestaltet.

Also folgt aus (7) mit Rücksicht auf (8)

$$\left.\begin{aligned} U_{p=0} &= \int\left\{c_{v_0} + c_0\left(3 - 5\,\frac{\psi_0}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}\right\} \mathrm{d}\,\psi \\ &= c_{v_0}\,\psi - \frac{c_0\,10^8}{\psi^3}\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) + U_0, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

was in Verbindung mit (6)

$$U(t) = c_{v_0}\,\psi - \frac{1}{\psi^3}\left(\frac{1056\,A\,a}{b^4} + c_0\,10^8\right)\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) + U_0 \tag{10}$$

ergibt, und hiermit schließlich

$$\left.\begin{aligned} U = (c_{v_0} - A\,a\,p)\,\psi - \frac{1}{\psi^3}\left(\frac{1056\,A\,a}{b^4} + c_0\,10^8\right)\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) \\ + 11\,A\,a\,p\,\psi\,e^{\eta}\,(1 - \varrho_1\,\Pi_4) + U_0, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wobei die Funktion Π_4 mit Hilfe der Gleichung (4) bestimmt ist. Es ist leicht ersichtlich, daß in der Gleichung (11) die Glieder $c_{v_0}\,\psi + U_0$ die gewöhnliche innere Energie des idealen Gases darstellen. Infolgedessen können wir die uns interessierende *U-Deviation* folgenderweise ausdrücken (vgl. Tabelle 2):

$$\Delta U = U - c_{v_0}\,\psi - U_0$$

$$= -\frac{1}{\psi^3}\left(\frac{1056\,A\,a}{b^4} + c_0\,10^8\right)\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) - A\,a\,p\,\psi\,[1 - 11\,e^{\eta}\,(1 - \varrho_1\,\Pi_4)]. \tag{11'}$$

Tabelle 2. Die ΔU-Werte des Heliums.

p kg/m² \ t °C	− 150	− 100	0	100	300	500
0	0,24	0,05	$0{,}00_3$	0,00	0,00	0,00
10^4	0,23	0,02	0,00	$0{,}00_5$	$0{,}01_5$	$0{,}02_8$
$10 \cdot 10^4$	$+\,0{,}08_5$	− 0,13	$+\,0{,}00_5$	$0{,}09_2$	0,16	0,21
$50 \cdot 10^4$	− 0,70	− 0,33	+ 0,24	$0{,}48_5$	$0{,}75_5$	$0{,}99_5$
$100 \cdot 10^4$	− 1,23	− 0,37	+ 0,57	0,96	1,48	$1{,}97_5$

2. *Die Enthalpie* J kann man entweder mit Hilfe des Joule-Thomson-Effekts μ_J gemäß der Gleichung (6, I)[1])

$$\left.\begin{aligned} J &= -\int \mu_J\,c_p\,\mathrm{d}\,p + J(t) = \\ &= -11\,A\,a\,\psi_0\int\left\{1 - \left(1 + \eta\,\frac{t}{\psi_0}\right)e^{\eta}\right\}\mathrm{d}\,p + J(t) \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **91**, 349, 1934.

oder einfacher mit Hilfe des U-Ausdrucks (11) auf Grund der Definition mit Hilfe der einfachen Umformungen zu

$$\left.\begin{aligned} J = U + A\,v\,p = c_{p_0}\,\vartheta - \frac{1}{\vartheta_3}\left(\frac{1056\,A\,a}{b^4} + c_0 10^8\right)\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right) \\ - 11\,A\,a\,p\,\vartheta_0\,\{1 - e^{\eta}\,(1 - \varrho_0 \Pi_4)\} + J_0 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

berechnen, wobei wie früher

$$c_{p_0} = c_{v_0} + A\,R,\ c_0 = 0{,}00257$$

und

$$\varrho_0 = 1 - 4\,\frac{t}{\vartheta_0} = -4\,\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)$$

bedeuten.

Die dazugehörige J-Deviation ist auf Grund der Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta J = J - c_{p_0}\,\vartheta - J_0 = -\frac{1}{\vartheta^3}\left(\frac{1056\,A\,a}{b^4} + c_0 10^8\right)\left(1 - \frac{5}{4}\,\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right) \\ - 11\,A\,a\,p\,\vartheta_0\left\{1 - e^{\eta}\left(1 - \varrho_1\,\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\,\Pi_4\right)\right\} \end{aligned} \tag{14}$$

berechnet. (Vgl. auch Tabelle 3).

Tabelle 3. Die J-Deviationen bei Helium.

p kg/m² \ t °C	− 150	− 100	0	100	300	500
0	$0{,}24_3$	0,05	$0{,}00_8$	0,00	0,00	0,00
10^4	0,29	0,08	0,07	$0{,}07_3$	$0{,}08_2$	0,09
$10 \cdot 10^4$	0,73	0,55	$0{,}70_5$	$0{,}77_1$	0,79	0,79
$50 \cdot 10^4$	2,75	3,21	3,72	$3{,}83_5$	3,85	3,85
$100 \cdot 10^4$	5,82	6,76	7,52	7,65	7,67	7,67

3. *Die Entropie S.* Bei der Berechnung der Entropie wollen wir den Ausdruck

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = \frac{h_t}{\vartheta} = -A\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \tag{15}$$

benutzen, wobei auf Grund der Zustandsgleichung (*)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{p} + a\left[1 - 11\left(1 + \frac{t}{\vartheta}\,\eta\right)e^{\eta}\right] \tag{16}$$

ist. Hiermit folgt aus (15)

$$\left.\begin{aligned} S = -A\int\left\{\frac{R}{p} + a\left[1 - 11\left(1 + \frac{t}{\vartheta}\,\eta\right)e^{\eta}\right]\right\}\mathrm{d}\,p + S(t) \\ = -A\left\{R\lg p + a\,p - 44\,a\,p\,e^{\eta}\left[\frac{t}{\vartheta} + \frac{1}{\eta^3}\left(1 - 4\,\frac{t}{\vartheta}\right)\Pi_3\right]\right\} + S(t), \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wo die Funktion Π_3 die frühere Bedeutung hat. Zur Bestimmung der Funktion $S(t)$ wenden wir dieselbe Methode an, welche bei der $U(t)$-Bestimmung im § 1 angenommen wurde.

Bei $p = 0$ aus (17) folgt einerseits

$$S_{p=0} = -AR\lg p + \frac{264\,A\,a}{b^4\,\psi^4}\left(1 - 4\,\frac{t}{\psi}\right) + S(t). \tag{18}$$

Beim Clapeyronschen Zustand andererseits

$$S_{\text{Clap}} = S_{p=0} = -AR\lg p + \int \frac{c_{p=0}\,\mathrm{d}\,\psi}{\psi}. \tag{19}$$

Gemäß der Gleichung (20, III, l. c.) ist

$$c_{p=0} = c_{p0} - c_0\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}, \tag{20}$$

wobei wie früher $c_{p_0} = 1{,}251$, $c_0 = 0{,}00257$ und $\varrho = 2 - 5\,\frac{t}{\psi}$ bedeuten.

Also erhalten wir zuerst aus (19) mit Rücksicht auf (20)

$$S_{\text{Clap}} = -AR\lg p + c_{p0}\lg\psi - \frac{3}{4}\,c_0\,10^8\left(1 - \frac{4}{3}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) + S_0, \tag{21}$$

was in Verbindung mit (18), wegen

$$1 - 4\,\frac{t}{\psi} = -3\left(1 - \frac{4}{3}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right),$$

ferner

$$S(t) = c_{p0}\lg\psi - \frac{3}{\psi^4}\left(\frac{264\,A\,a}{b^4} + \frac{c_0}{4}\,10^8\right)\left(1 - \frac{4}{3}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) + S_0 \tag{22}$$

ergibt, und aus (17) erhält man schließlich

$$S = c_{p0}\lg\psi - AR\lg p - \frac{3}{\psi^4}\left(\frac{264\,A\,a}{b^4} + \frac{c_0}{4}\,10^8\right)\left(1 - \frac{4}{3}\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) \tag{23}$$
$$- A\,a\,p\,\{1 - 11\,e^{\eta}(1 - \varrho_2\,\Pi_4)\} + S_0,$$

wobei

$$\varrho_2 = 1 - 4\,\frac{t}{\psi}$$

bezeichnet. Die entsprechenden auf Grund der Gleichung

$$\Delta S = S - c_{p0}\lg\psi + AR\lg p - S_0$$
$$= \left(\frac{264\,A\,a}{10^8\,b^4} + \frac{c_0}{4}\right)\left(1 - 4\,\frac{t}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} - A\,a\,p\,\{1 - 11\,e^{\eta}(1 - \varrho_2\,\Pi_4)\} \tag{24}$$

berechneten S-Deviationen sind in der Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4. Die ΔS-Werte bei Helium.

t °C / p kg/m²	− 150	− 100	0	100	300	500
0	$0{,}0016_4$	$0{,}00023_8$	$0{,}000011_6$	$-0{,}0_624$	$-0{,}0_665$	$-0{,}0_629$
10^4	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$10 \cdot 10^4$	0,0002	− 0,0007	$0{,}0000_3$	$0{,}0002_3$	$0{,}0002_8$	$0{,}0002_6$
$50 \cdot 10^4$	0,0048	− 0,0015	$0{,}0008_8$	$0{,}0012_6$	0,0013	$0{,}0012_8$
$100 \cdot 10^4$	0,0083	$-0{,}0015_5$	0,0002	$0{,}0025_4$	$0{,}0025_7$	$0{,}0025_5$

Der Entropieausdruck (23) läßt uns die übrigen thermodynamischen Funktionen bzw. Potentiale leicht bestimmen. Im folgenden wollen wir nur die freie Energie F mit ihrer isothermischen Änderung und das thermodynamische Potential Φ und entsprechenderweise die ΔF- bzw. $\Delta\Phi$-Werte berechnen.

4. *Die freie Energie* F ist mittels der Gleichung

$$F = U - S\psi \tag{25}$$

oder mit Rücksicht auf (11) und (23), wobei

$$\varrho_2 - \varrho_1 = 1 - 4\frac{t}{\psi} - 1 + 5\frac{t}{\psi} = \frac{t}{\psi}$$

ist, mittels

$$\left.\begin{aligned} F = {} & (c_{v_0} - c_0 \lg\psi + A R \lg p - S_0)\,\psi \\ & - \left(\frac{264\,A\,a}{b^4} + \frac{c_0}{4}10^8\right)\frac{t}{\psi^4} + 11\,A\,a\,p\,t\,e^{\eta}\Pi^4 \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

bestimmbar. Die gemäß der Gleichung

$$\Delta F = -\left(\frac{264\,A\,a}{b^4\,10^8} + \frac{c_0}{4}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} t + A\,a\,p\,t\,e^{\eta}\Pi_4 \tag{26'}$$

berechneten F-Deviationen sind in der Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5. Die ΔF-Werte bei Helium.

t °C / kg·m²	− 150	− 100	0	100	300	500
0	0,042	0,007	0	$-0{,}000_3$	$-0{,}000_2$	$-0{,}000_1$
10^4	0,038	0,002	0	0,002	0,003	0.002_5
$10 \cdot 10^4$	0,005	$-0{,}017_5$	0	$0{,}007_3$	0,007	0.004
$50 \cdot 10^4$	− 0,110	− 0,066	0	$0{,}012_5$	0,008	$0{,}004_2$
$100 \cdot 10^4$	− 0,225	$-0{,}102_5$	0	0,064	$0{,}008_2$	$0{,}004_2$

5. *Das thermodynamische Potential* Φ. Im allgemeinen haben wir

$$\Phi = F + Avp, \tag{27}$$

was auf Grund der Zustandsgleichung (x) und des F-Ausdrucks (25)

$$\left.\begin{aligned}\Phi &= \{c_{p_0}(1-\lg\psi) + AR\lg p - 10\,Aap + S_0\}\,\psi \\ &-\left(\frac{264\,Aa}{b^4}+\frac{c_0}{4}10^8\right)\frac{t}{\psi^4} + 11\,Aap\,t\,\{1+e^{\eta}(\Pi_4-1)\}\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

ergibt, wobei die Konstanten c_{p_0} bzw. c_0 die früheren Werte

$$c_{p_0} = c_{v_0} + AR = 0{,}755 + 0{,}496 = 1{,}251\ (\text{cal}/^0\,\text{C})$$

bzw.

$$c_0 = 0{,}00257\ (\text{cal}/^0\,\text{C})$$

haben. Daraus folgt für die Φ-Deviation (vgl. Tabelle 6) mit Rücksicht auf (26′)

$$\Delta\Phi = \Delta F - Aap\left\{10\,\psi_0 - t\,(1-11\,e^{\eta})\right\}. \tag{28'}$$

Tabelle 6. Die $\Delta\Phi$-Werte für Helium.

p kg/m² \ t °C	− 150	− 100	0	100	300	500
0	0,042	0,007	0	$-0{,}000_3$	$-0{,}000_2$	$-0{,}000_1$
10^4	0,099	0,063	0,069	0,070	0,070	0,061
$10\cdot10^4$	0,650	0,667	0,693	0,662	0,637	0,573
$50\cdot10^4$	3,43	3,47	$3{,}47_5$	3,36	3,10	$2{,}84_5$
$100\cdot10^4$	$5{,}46_5$	7,02	6,94	6,68	6,17	$5{,}69_5$

6. *Die isothermische Änderung der freien Energie $F_2 - F_1$ und die „maximale Arbeit" W_t.* Auf Grund des F-Ausdrucks (25) bei $t = \text{const}$ erhalten wir

$$F_2 - F_1 = -AW_t = AR\psi\lg\frac{p_2}{p_1} + \frac{11\,Aat}{b^4\psi^4}\{(\Pi_4')_2 - (\Pi_4')_1\}, \tag{29}$$

wobei Π_4' und Π_4 durch die Beziehung

$$\Pi_n' = \eta^n e^{\eta}\Pi_n \tag{30}$$

verbunden sind.

Substituiert man Π_4' aus (30) in die Gleichung (29), so erhält man wegen

$$\eta = b\sqrt[4]{p}\,\psi$$

den folgenden Ausdruck für die isothermische Änderung der freien Energie, sowie für die maximale Arbeit (letztere aber mit dem entgegengesetzten Vorzeichen)

$$F_2 - F_1 = -AW_t = AR\psi\lg\frac{p_2}{p_1} + 11\,Aat\{p_2 e^{\eta_2}(\Pi_4)_2 - p_1 e^{\eta_1}(\Pi_4)_1\}. \tag{31}$$

In der beigefügten Tabelle 7 sind die auf Grund der Gleichung

$$\Delta(F_2 - F_1) = 11\,Aat\{p_2 e^{\eta_2}(\Pi_4)_2 - p_1 e^{\eta_1}(\Pi_4)_1\} \tag{31'}$$

unter der Voraussetzung $p_1 = 10^4$ kg/m² berechneten $(F_2 - F_1)$-Deviationen enthalten.

Tabelle 7. Die Deviationen der isothermischen Änderung von freier Energie bei Helium. $p_1 = 10^4$ kg/m².

p_2 kg/m² \ t °C	− 150	− 100	0	100	300	500
0	+ 0,004	+ 0,005	0	− 0,002$_3$	− 0,003$_2$	− 0,002$_6$
10^4	0	0	0	0	0	0
$10 \cdot 10^4$	− 0,033	− 0,019$_5$	0	+ 0,005$_3$	+ 0,004	+ 0,001$_5$
$50 \cdot 10^4$	− 0,148	− 0,068	0	+ 0,010$_5$	+ 0,005	+ 0,001$_7$
$100 \cdot 10^4$	− 0,263	− 0,104$_5$	0	+ 0,012	+ 0,005$_3$	+ 0,001$_7$

Übrigens können wir auch unmittelbar die Grundformel

$$W_t = \int_{v_1}^{v_2} p \, \mathrm{d}v = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{R\psi}{p} + \frac{11}{4} a t \eta e^{\eta} \right) \mathrm{d}p \tag{32}$$

benutzen, wobei das Differential $\mathrm{d}v$ gemäß den allgemeinen Regeln der Differentialrechnung durch die Substitution

$$\mathrm{d}v = - \frac{1}{p} \left(\frac{R\psi}{p} + \frac{11}{4} a t \eta e^{\eta} \right) \mathrm{d}p \tag{33}$$

eliminiert ist. Die erhaltenen Resultate gestatten neben anderen interessanten Anwendungen auch die frühere Berechnung der Irreversibilitätsgröße bei der Diffusion[1]) weiter zu verfolgen.

Am Schluß dieser Arbeit wollen wir auf die U-, J-, S-, F- und Φ-Grenzausdrücke bei $p = 0$, d. h. auf das sogenannte „He-Clapeyron-System" hinweisen. Auf Grund der Gleichungen (9), (13), (21), (26) und (28) haben wir nach einfachen Umformungen bzw.

$$U_{p=0} = c_{v_0} \psi - \frac{10^8 c_0}{\psi^3} \left(1 - \frac{5}{4} \frac{\psi_0}{\psi} \right) + U_0, \tag{34}$$

$$J_{p=0} = c_{p_0} \psi - \frac{10^8 c_0}{\psi^3} \left(1 - \frac{5}{4} \frac{\psi_0}{\psi} \right) + J_0, \tag{35}$$

$$S_{p=0} = c_{p_0} \lg \psi - A R \lg p + \frac{10^8 c_0}{4 \psi^4} \left(1 - 4 \frac{t}{\psi} \right) + S_0, \tag{36}$$

$$F_{p=0} = (c_{v_0} - c_{p_0} \lg \psi + A R \lg p - S_0) \psi - \frac{10^8 c_0 t}{4 \psi^4} \tag{37}$$

und

$$\Phi_{p=0} = \{ c_{p_0} (1 - \lg \psi) + A R \lg p - S_0 \} \psi - \frac{10^8 c_0 t}{4 \psi^4}, \tag{38}$$

wobei U_0, J_0 und S_0 Konstante sind.

[1]) W. Jacyna (Jacyno). ZS. f. Phys. **67**. 278. 1931.

Zahlenmäßig sind die Deviationen der He-Clapeyron-Systeme vom „idealen Gas", d. h. die Differenzen

$U_{p=0} - (c_v \psi + U_0)$, $J_{p=0} - (c_p \psi + J_0)$, $S_{p=0} - (c_{p_0} \lg \psi - A R \lg p + S_0)$, $F_{p=0} - (c_{v_0} - c_{p_0} \lg \psi + A R \lg p - S_0)\psi$ und $\Phi_{p=0} - \{c_{p_0}(1 - \lg \psi) + A R \lg p - S_0\}\psi$

mit den Konstanten nach K. Scheel und W. Heuse stets in den ersten mit Nulldruck $p = 0$ bezeichneten Zeilen der sämtlichen Tabellen 1 bis 7 dargestellt.

Freilich enthalten die von der Entropie abhängigen Ausdrücke die nichtkompensierbaren klassischen Unendlichkeiten bei $p = 0$ bzw. $\psi = 0$. Obwohl dieser Umstand auf die Unvollständigkeit der betrachteten vereinfachten Zustandsgleichung hinweist, so sind doch die Formeln (36), (37) und (38) bei der Lösung von Aufgaben, deren Hauptinteresse nur auf der Kenntnis der Deviation beruht, ohne weiteres anwendbar.

Leningrad, Oktober 1934.

Bemerkung zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad

(Eingegangen am 29. November 1934.)

Es wird eine Erweiterung und Vervollständigung der früheren Theorie gegeben, indem 1. die kalorischen c_v- bzw. c_p-Wirkungen sowie die Nahwirkung Γ in die Zustandsgleichung explizite eingeführt werden, und 2. ein scheinbarer Widerspruch bei der Bestimmung der $\zeta_p(p)$-Funktion aufgelöst wird.

Es ist früher die thermodynamische Theorie der Zustandsgleichung mit Hilfe der unbestimmten Integrale und bzw. willkürlichen Funktionen behandelt worden. Führt man aber die Integration stets in den Grenzen von 0 bis ψ (in der Kelvin-Skale) entsprechenderweise von t_1 bis t (in der „empirischen" Celsius-Skale) aus und setzt man die kalorische c_v-Wirkung

$$\left.\begin{aligned} c(\Gamma) &= \int_{t_1}^{t} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}t\,^{1}) = A \int_0^{\psi} \psi \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \psi^2}\right)_v \mathrm{d}\psi \\ &= A p_0 \left\{\psi\beta \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\psi} - \int_0^{\psi} \beta \,\mathrm{d}t\right\} \end{aligned}\right| \tag{1}$$

und die Nahwirkung

$$\Gamma = -A p_{\psi=0}, \tag{2}$$

so erhält man nach der c_v-Methode, wobei $v = v_0$ ist, die folgende allgemeinste Form der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$v p = v_0 p_0 \beta \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\psi} - \frac{v}{A}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t, \tag{3}$$

oder auch

$$v p = v_0 p_0 \beta \psi \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\psi} - \frac{v}{A}\{c(\Gamma) + \Gamma\}, \tag{3'}$$

wo $\beta = \dfrac{1}{p_0}\left(\dfrac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ den isochorischen Spannungskoeffizienten bedeutet. Ebenfalls sind nach der c_p-Methode, wegen $p = p_0$, die Zustandsgleichungsformen

$$v p = v_0 p_0 \alpha \psi \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\psi} + \frac{p}{A}\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t, \tag{4}$$

---

[1]) Die erste Integration ist stets in bezug auf t durchgeführt, weil die spezifischen Wärmen c_v und c_p als *empirische* Größen in bezug auf die „empirische" Temperatur t bestimmbar sind.

oder auch

$$v\,p = v_0\,p_0\,\alpha\,\psi\,\frac{\mathrm{d}\,t}{\mathrm{d}\,\psi} + \frac{p}{A}\int_{t_1}^{t}\left(\frac{\partial\,c_p}{\partial\,p}\right)_t \mathrm{d}\,t + \sigma_0^*\,p \qquad (4')$$

allgemein gültig, wobei $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial\,v}{\partial\,t}\right)_p$ den isochorischen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet, σ_0^*, J und

$$\int_{t_1}^{t}\left(\frac{\partial\,c_p}{\partial\,p}\right)_t \mathrm{d}\,t$$

bzw. das Volumen im quasipermanenten Gleichgewicht[1]) (d. h. bei $\psi = 0$) die Enthalpie und die kalorische c_p-Wirkung ist und $v_0\,p_0$ stets den bei $t = 0$ bestimmten, nicht aber unter Atmosphärendruck gemessenen „*Normalwert*" der Volumenenergie bedeutet. Schließlich ist die Vollständigkeit der Formeln (3) bzw. (3′) und (4) bzw. (4′) auf Grund der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen

$$p = \psi\left(\frac{\partial\,p}{\partial\,\psi}\right)_v - \frac{1}{A}\left(\frac{\partial\,U}{\partial\,v}\right)_t \qquad (5)$$

und

$$v = \psi\left(\frac{\partial\,v}{\partial\,\psi}\right)_p + \frac{1}{A}\left(\frac{\partial\,J}{\partial\,t}\right)_t \qquad (5')$$

ohne weiteres ersichtlich.

Leningrad, November 1934.

---

[1]) Auch ist es hier notwendig zu bemerken, daß bei der Anwendung des zweiten Theorems (ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934, § 2) die Ungleichung (13) in der richtigen Form $\psi \gtreqless -\left(\frac{\mathrm{d}\,\zeta_p}{\mathrm{d}\,p}\right)\Big/\left(\frac{\mathrm{d}\,\varphi_p}{\mathrm{d}\,p}\right)$ geschrieben werden muß. Dies löst auch einen dabei nur scheinbar eintretenden Widerspruch, der darin besteht, daß die Größe σ_0^* in sämtlichen Gleichungen beibehalten ist, obwohl beim *permanenten* Gleichgewicht $\zeta_p\,(p)$ vollständig gleich Null gesetzt werden muß. Es ist nämlich im allgemeinen (ohne daß man irgendwo $\mathrm{d}\,\varphi_p/\mathrm{d}\,p = 0$ voraussetzt) die Ungleichheit $\zeta_p\,(p) \neq 0$ möglich, weil dabei, wegen $\mathrm{d}\,\varphi p/\mathrm{d}\,p < 0$, $\psi > -\left(\frac{\mathrm{d}\,\zeta_p}{\mathrm{d}\,p}\right)\Big/\left(\frac{\mathrm{d}\,\varphi_p}{\mathrm{d}\,p}\right)$ ist.

Eine Untersuchung über die künstliche Radioaktivität.

Von **A. I. Alichanow**, **A. I. Alichanian** und **B. S. Dzelepow** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1934.)

Es wird die Geschwindigkeitsverteilung von Positronen untersucht, die von Radiophosphor und Radiostickstoff emittiert werden. Die Grenzen der kontinuierlichen Positronenspektren liegen bei $3{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt bzw. $1{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt. Es wird gezeigt, daß die negativen Elektronen, welche von Magnesium nach seiner Beschießung mit α-Teilchen emittiert werden, ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum ergeben, das sich bis $3{,}05 \cdot 10^6$ e-Volt erstreckt. — Für diese drei Fälle wird die Bildungswahrscheinlichkeit eines radioaktiven Elementes in Abhängigkeit von der Reichweite der α-Teilchen untersucht.

Curie und Joliot fanden, daß bei der Beschießung von Al, Mg und B mit α-Teilchen neue radioaktive Stoffe gebildet werden und daß sie bei ihrem Zerfall positive Elektronen aussenden. Die Bildung dieser radioaktiven Stoffe findet folgendermaßen statt:

$$Al_{13}^{27} + He_2^4 = P_{15}^{30} + n_0^1, \quad P_{15}^{30} = Si_{14}^{30} + \varepsilon^+. \tag{1}$$

$$Mg_{12}^{24} + He_2^4 = Si_{14}^{27} + n_0^1, \quad Si_{14}^{27} = Al_{13}^{27} + \varepsilon^+. \tag{2}$$

$$B_5^{10} + He_2^4 = N_7^{13} + n_0^1, \quad N_7^{13} = C_6^{13} + \varepsilon^+. \tag{3}$$

Die Bildung von Phosphor und Stickstoff aus Aluminium und Bor wurde von Curie und Joliot durch chemische Analyse nachgewiesen.

Die Halbwertszeiten dieser neuen radioaktiven Isotope, nach Curie und Joliot Radiophosphor, Radiosilicium und Radiostickstoff genannt, sind 3,5 bzw. 2,5 und 14 Minuten. In der vorliegenden Arbeit wird hauptsächlich die Energieverteilung der Positronen untersucht. Dazu wird die Methode der magnetischen Analyse von Danisch, Rutherford und Robinson angewandt. Die magnetisch abgelenkten Positronen werden nach der Koinzidenzmethode in zwei Geiger-Müllerschen Zählern registriert[1]).

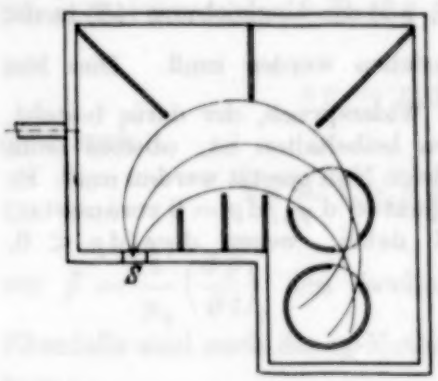


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Der für die magnetische Analyse benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Er bestand aus einem Metallkasten von 6 cm Höhe, der zwei Geiger-Müllersche Zählrohre enthält. Eine Durchbohrung im Punkt S von 3 mm Breite und

[1]) A. Alichanow u. M. Kozodaew, ZS. f. Phys. **90**, 249, 1934.

1 cm Höhe war mit einer Al-Folie (10 μ dick) bedeckt. Von außen wurde an diesem Fenster das Präparat angebracht, das vorher mit α-Teilchen bestrahlt wurde.

Die Positronen und Elektronen, die in den Apparat gelangten, wurden mit einem magnetischen Feld auf Kreisbahnen von 6 cm Durchmesser abgelenkt. Die Zähler waren so angeordnet, daß das Elektronenbündel auf der hinteren Wand des ersten Zählers fokussiert war.

Diese Anordnung wurde getroffen, um die Dimensionen der Zähler und der Fenster möglichst klein nehmen zu können. Die Fenster waren so orientiert, daß sie einen Elektronenstrahl von 45° Divergenz im Punkt S durchließen. Ihre Höhe war 4 cm; somit konnte ein Elektronenbündel von 20° Divergenz in vertikaler Richtung ausgenutzt werden. Der ganze aufgenommene Raumwinkel betrug $3{,}5 \cdot 10^{-2}$.

Die Zähler bestanden aus Messingzylindern von 1,8 cm Durchmesser und 6 cm Höhe. Als Anode diente ein Platindraht von 0,3 mm. Die Fenster wurden mit Al-Folie bedeckt, der Druck in den Zählern war etwa 10 cm, der Druck im ganzen Apparat ungefähr derselbe, da die dünne Al-Folie eine Druckdifferenz von 10 bis 12 cm nicht zuließ. Die Entladungskoinzidenzen in den beiden Zählern wurden mit Hilfe eines besonderen Schaltungsschemas von Lampen (näher in der oben zitierten Arbeit beschrieben) aufgenommen. Infolge des großen Auflösungsvermögens des Schemas (bis 10^{-5} sec) wurden die Koinzidenzen praktisch nur dann registriert, wenn das ionisierende Teilchen beide Zähler durchsetzte. Die Koinzidenzmethode wurde aus folgenden Gründen gewählt: Der natürliche Untergrund eines einzelnen Zählers ergab unter unseren Verhältnissen etwa 30 Ausschläge in der Minute. Wenn aber nur die Koinzidenzen in beiden Zählern registriert werden, so ergibt die durch kosmische Strahlung hervorgerufene Störung bloß 2 Ausschläge. Der natürliche Untergrund wird somit 15 mal verkleinert und die Empfindlichkeit der Anordnung in demselben Maße vergrößert.

Wenn ferner der Zerfall des untersuchten radioaktiven Elementes von γ-Strahlung begleitet wird, wird dadurch der Untergrund nicht merklich beeinträchtigt. Der Apparat wurde zwischen die Pole eines Elektromagneten gestellt, welche mit Eisenkappen von 12×12 cm² versehen waren. Die Homogenität des magnetischen Feldes wurde durch besondere Einlagen aus Eisenblech gesichert. Magnetische Felder bis 7000 Gauß konnten bei einer Polentfernung von 7 cm erreicht werden.

Bei den gewählten Dimensionen der Öffnung S und der Zählerfenster unterschied sich der $H\varrho$-Wert der durch beide Zähler hindurchgegangenen

Elektronen etwa um 10%. Deswegen mußten, um die wahre Energieverteilung der Elektronen zu erhalten, die experimentellen Kurven auf gleiche Energieintervalle bezogen werden und zwar nach der Formel

$$n_1 = \frac{A\,n}{(H\varrho)\,f'(H\varrho)}.$$

Die Quelle der α-Teilchen. Um einen genügend intensiven Strahl von α-Teilchen mit möglichst großer freier Reichweite zu erhalten, haben wir uns der Ampulle bedient, die in Fig. 2 abgebildet ist.

200 bis 300 Millicurie (mC) von Radiumemanation wurden mit Hilfe von Quecksilber durch eine dünne Kapillare in das kleine Volumen *A* überdestilliert und in *B* zusammen abgeschmolzen[1]). Die α-Teilchen gelangten nach außen durch ein Glimmerfenster von 3 bis 4 μ Dicke, das mit Selen an die Ampulle geklebt war.

Fig. 2.

Es wurde Selen als Klebemittel genommen, weil alle anderen Stoffe (mit Kristallisationswasser oder organische), der Wirkung von α-Teilchen ausgesetzt, Gase ausscheiden, welche den Glimmer leicht zerreißen können. Dagegen konnten die Ampullen, wie die Versuche gezeigt haben, mit Selen verklebt, beliebig lange aufbewahrt werden.

Das Volumen *A*, in dem sich die Emanation befand, betrug etwa 10 mm³. Um eine möglichst große Zahl der α-Teilchen zu erhalten, haben wir ein möglichst großes Verhältnis vom Durchmesser der Fenster zur Tiefe der Ampulle erstrebt. Gewöhnlich beträgt es 3 und 1,5 mm. Auf diese Weise wurde ein Raumwinkel von 0,27 umfaßt. Wir haben ferner auch kugelförmige Ampullen benutzt. Doch haben sie eine Reihe von Nachteilen: Erstens ist die Bereitung solcher dünnwandiger Kugeln schwierig; zweitens übersteigt das Volumen einer solchen Glaskugel nicht 0,5 bis 1 mm³ und enthält nur eine geringe Menge von Emanation. Ampullen mit einem Glimmerfenster von 3 bis 4 μ Dicke ergaben dagegen einen intensiven Strahl von α-Teilchen RaC′ mit einer resultierenden Reichweite von 6,1 cm.

α-Teilchen RaEm und RaA waren, wie weiter gezeigt wird, praktisch ohne Einfluß auf die Messungen.

Messung der Energieverteilung von Positronen und Elektronen. Eine dünne Platte aus dem zu untersuchenden Material, z. B. Al, wurde unmittel-

[1]) Bei der Herstellung der radioaktiven Präparate hat uns Herr E. K. Lapinsky geholfen, wofür ihm unser herzlicher Dank ausgesprochen sei.

bar an das Glimmerfenster der Ampulle gestellt und binnen 3 bis 4 Halbwertszeiten des Radiophosphors mit α-Teilchen beschossen. Nachher wurde sie vor das Fenster eines Geiger-Müllerschen Zählrohres gebracht. Die Messungen zeigten, daß 200 bis 300 mC Emanation in einer Al-Platte 150000 Atome von Ra P erzeugten, die in der ersten Minute etwa $3 \cdot 10^4$ Positronen emittieren. Bor und Mg ergaben unter gleichen Bedingungen 42000 und 25000 radioaktive Kerne. Ihre anfänglichen Aktivitäten waren 2000 und 5000 Positronen in der ersten Minute. Andere untersuchte Stoffe (Cu, Sn, Pb, Zn) zeigten eine kleinere, abnehmende, aber immerhin merkliche Aktivität mit einer Halbwertszeit von etwa 3 Minuten. Diese Aktivität ist der Anwesenheit von Al-Atomen im Glimmer des Ampullenfensters zuzuschreiben.

Die Kerne des radioaktiven Phosphors, die im Glimmer gebildet wurden und daselbst große Geschwindigkeiten erhalten haben, konnten die Oberfläche des beschossenen Objektes leicht vergiften. Um diesen Effekt zu eliminieren, wurden die Objekte in eine solche Entfernung gebracht, daß die Kerne des Radiophosphors sie nicht erreichen konnten (1,5 bis 2 mm). Dabei verschwand die Aktivität mit der Halbwertszeit von 3 Minuten, doch erschien eine neue schwächere Aktivität mit einer Periode von etwa 1 Minute.

Wertenstein[1]) hat gezeigt, daß bei dem Bombardement von Stickstoff mit α-Teilchen Ra C′-Radiofluor gebildet wird und zwar nach der Reaktion:

$$N_7^{14} + He_2^4 = F_9^{17} + n_0^1, \quad F_9^{17} = O_8^{17} + \varepsilon^+.$$

Die Halbwertszeit wurde von ihm gleich etwa 1,2 Minute gefunden.

Folglich ist die Aktivität von Cu, Sn und anderen Stoffen den Kernen von Radiofluor zuzuschreiben, die sich aus dem atmosphärischen Stickstoff auf der Oberfläche des Präparates absetzen. Um diese beiden Effekte zu beseitigen, haben wir den Glimmer der Ampulle mit einer dünnen Messingfolie (0,5 μ) bedeckt; die untersuchten Elemente wurden dicht an dieser Folie angebracht. Dabei ergaben Cu, Sn, Pb und Zn keine merkliche Aktivität.

Energieverteilung von Positronen im Falle von Radiostickstoff[2]). Borpulver wurde mit einer geringen Menge irgendeines bindenden Stoffes vermischt und die erhaltene Masse in dünner Schicht auf Papierstreifen aufgetragen. Die so angefertigten Präparate wurden auf das Fenster der Ampulle gelegt und binnen 40 Minuten bestrahlt. Dann wurden sie vor das

---

[1]) L. Wertenstein, Nature, April 1934. — [2]) A. I. Alichanow, A. I. Alichanian u. B. S. Dželepow, Nature **133**, 950, 1934.

Fenster S des Apparates gebracht. Die Messungen begannen nach 2 Minuten. Unter unseren Versuchsbedingungen war es schwierig, vollkommen identische Präparate zu bereiten und konstante Bedingungen der Bestrahlung aufrechtzuerhalten. Deshalb wurden die Messungen folgendermaßen geführt. Während der ersten 7 Minuten wurde die Positronenzahl bei einem magnetischen Feld von 1720 Gauß bestimmt und erst dann die Messungen bei anderen Werten des magnetischen Feldes vorgenommen. Jede Messung dauerte ebenfalls 7 Minuten.

Die Ausschläge in den ersten 7 Minuten charakterisierten die Aktivitäten der einzelnen Präparate und im folgenden wurden alle Werte auf diese erste Positronenzahl bezogen.

Bei dieser Meßmethode ist die Kenntnis der Halbwertszeit von Radiostickstoff notwendig, die nach den Daten von Curie und Joliot und Ellis etwa 14 Minuten beträgt. Die Beimischung von RaF und RaP und auch die Anwesenheit des Bindestoffs im Präparat beeinflußten die Messungen nicht, wie es durch den folgenden Kontrollversuch gezeigt wurde: Ein Papierstreifen, mit dem Bindestoff bedeckt, wurde unter denselben Bedingungen mit α-Teilchen beschossen. Eine schwache anfängliche Aktivität ließ sich beobachten, die rasch abnahm und nach einigen Minuten verschwand.

Die Kurve der Energieverteilung von Positronen ist für Radiostickstoff in Fig. 3 eingetragen. Sie zeigt ein kontinuierliches Spektrum mit der Grenze bei etwa 1450 e-kV. Die Kurve ist aus experimentellen Daten durch Umrechnung auf gleiche Energieintervalle erhalten, wie es oben beschrieben wurde.

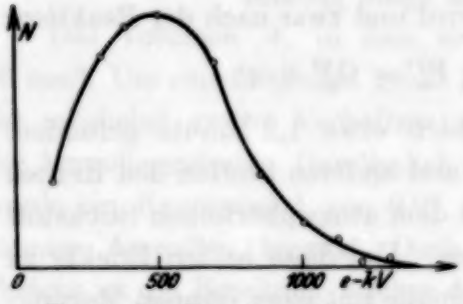


Fig. 3. Die Energieverteilung von Positronen für Radiostickstoff.

Jeder Punkt der Kurve wird durch 150 bis 200 Koinzidenzen bestimmt und der mittlere Fehler übersteigt somit nicht 10%.

Im Mittel haben wir 10 bis 15 Koinzidenzen in der Minute gezählt, d. h. der natürliche Untergrund machte 15 bis 20% der gemessenen Größe aus. Die erhaltene Verteilungskurve der Positronen RaN erinnert an das kontinuierliche Spektrum der β-Teilchen RaE. Doch liegt hier das Maximum des Spektrums (500 e-kV) näher an der Grenze als im Falle von RaE.

Curie und Joliot haben mit einer Wilson-Kamera das Spektrum von RaN ausgemessen. Ihre Werte für die Lage des Maximums und der Grenze stimmen mit den unsrigen überein, doch unterscheiden sich im Gebiet der großen Energiewerte die Kurven ihrer Form nach.

Beim Bombardement von Kohlenstoff C_6^{12} mit Deutonen haben Lauritsen und Crane[1]) ebenfalls N_7^{13} erhalten in Übereinstimmung mit der Reaktion:

$$C_6^{12} + D_1^2 = N_7^{13} + n_0^1.$$

Andersen und Neddermeyer[2]) untersuchten ebenfalls die Positronenverteilung mit einer Wilson-Kamera in diesem letzten Fall. Die Lage des Maximums und der Grenze und auch die Form selbst der Kurve sind den unseren analog. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß beim Bombardement von Bor mit α-Teilchen und von Kohlenstoff mit Deutonen ein und dasselbe radioaktive Element gebildet wird. Allein es ist zu beachten, daß die Halbwertszeiten in diesen beiden Fällen zu 14 bzw. 10,3 Minuten gefunden wurden. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Diskrepanz dieser Werte auf Meßfehlern beruht, da die Daten von Lauritsen und Crane in letzter Zeit bestätigt wurden.

Es würde von großem Interesse sein, in diesen beiden Fällen die Lage der Grenze genauer zu bestimmen, als es von uns und von Anderson und Neddermeyer ausgeführt werden konnte.

Energieverteilung von Positronen im Falle von Radiophosphor. Das Al-Präparat erwies sich mit α-Teilchen beschossen (6,1 cm Reichweite) als die stärkste Positronenquelle aus allen untersuchten Objekten. Bei einem magnetischen Feld von 3300 Gauß hatten wir in der ersten Minute mehr als 200 Koinzidenzen, während der natürliche Untergrund bloß etwa 2 bis 3 ergab. Wir hatten hier somit noch günstigere Bedingungen als im Falle von RaN, da der Untergrund nur 1 bis 2% der gemessenen Zahl ausmachte.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Die Al-Folie von 20 μ Dicke wurde während 10 Minuten mit α-Teilchen beschossen. Um etwaige Störungen durch Radiofluor zu vernichten, wurden die Messungen erst nach 2 Minuten begonnen.

Während 4 Minuten wurde die Positronenzahl bei einem beliebigen Werte des magnetischen Feldes gemessen, dann, während der nächsten 4 Minuten, bei einem magnetischen Feld von 3300 Gauß. Diese letzten Messungen bestimmten die Aktivität der einzelnen Objekte. Offenbar ist in diesem Falle die Kenntnis der Halbwertszeit nicht notwendig. Im Mittel wurden in jedem Punkt der Kurve etwa 1000 bis 2000 Positronen gezählt, der mittlere Fehler übersteigt somit nicht 7%.

---

[1]) C. C. Lauritsen u. H. R. Crane, Phys. Rev. **45**, 430, 1934. — [2]) C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, ebenda **45**, 498, 1934.

Die Kurve der Energieverteilung ist in Fig. 4 eingezeichnet. Die Grenze des Spektrums liegt bei 3750 e-kV. Die Kurve hat ein flaches Maximum im Gebiet 1000 bis 1800 e-kV.

Der von uns erhaltene Wert der Grenze ist etwas größer als der von Curie und Joliot (3100 e-kV) und weicht bedeutend ab von dem Wert von Lise Meitner [2400 e-kV][1]). Die Verteilungskurve von Positronen aus RaP wurde von uns auch bei einer kleinen Reichweite der α-Teilchen, nämlich 5,5 cm, untersucht. Diese Kurve ist ebenfalls in Fig. 4 eingetragen. Die Lage der Grenze und der Verlauf der Kurve sind, wie aus der Figur zu ersehen, unverändert, aber die Intensität der gesamten Erscheinung hat abgenommen. Neuerdings ist eine Arbeit von Ellis und Henderson[2]) erschienen, in der auch die Kurve der Energieverteilung von Positronen mitgeteilt wird. Die von ihnen erhaltene Kurve unterscheidet sich von der unsrigen, so z. B. liegt bei ihnen die obere Grenze des Spektrums bei 2850 e-kV.

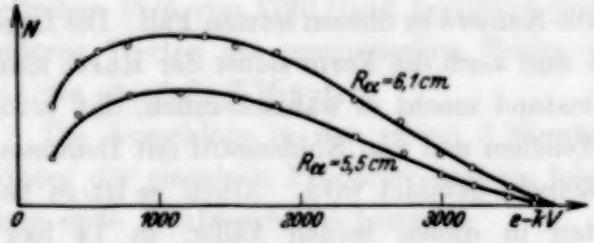


Fig. 4. Die Energieverteilung von Positronen aus Radiophosphor, für die Reichweiten der α-Teilchen $R_\alpha = 6{,}1$ cm und $R_\alpha = 5{,}5$ cm.

Die Frage nach der unteren Grenze des Spektrums, die von diesen Verfassern erhoben wird, wird hier nicht erörtert, weil sie besondere Versuchsbedingungen erfordert.

Die Energieverteilung von Elektronen im Falle von Radioaluminium. Wenn das Mg-Präparat, mit α-Teilchen bestrahlt, an das Fenster eines Geiger-Müllerschen Zählers gebracht wird, so wird eine große Aktivität registriert (nur einige Male schwächer als im Falle des Al-Präparates). Wenn aber dasselbe Mg-Präparat an das Fenster *S* unseres Apparates gestellt war, haben wir bei keinem Wert des magnetischen Feldes eine Positronenemission wahrnehmen können.

Dies führte uns zu dem Schluß, daß die Emission des Mg-Präparates nicht nur aus Positronen, sondern auch aus Elektronen besteht. Der Versuch zeigt, daß dieser Schluß richtig ist[3]). Die Anwesenheit von negativen Elektronen bei der Mg-Emission wurde auch von Curie und Joliot beobachtet[4]).

---

[1]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934. — [2]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 206, 1934. — [3]) A. I. Alichanow, A. I. Alichanian u. B. S. Dželepow, Nature **133**, 871, 1934. — [4]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. **5**, 153, 1934.

Bei Veränderung der Feldrichtung wird tatsächlich eine große Zahl von Elektronen beobachtet, die wahrscheinlich infolge der Prozesse

$$Mg_{12}^{25} + He_2^4 = Al_{13}^{28} + H_1^1, \quad Al_{13}^{28} = Si_{14}^{28} + \varepsilon^-$$

emittiert werden.

Da Mg noch ein drittes Isotop Mg_{12}^{26} hat, dessen relative Konzentration nach Aston dieselbe wie von Mg_{12}^{25} ist (11,5%), so kann man auch die folgende Reaktion erwarten:

$$Mg_{12}^{26} + He_2^4 = Al_{13}^{29} + H_1^1, \quad Al_{13}^{29} = Si_{14}^{29} + \varepsilon^-.$$

Wir hätten somit zwei radioaktive Isotope Al_{13}^{28} und Al_{13}^{29}.

Al_{13}^{28} wird, wie bekannt, aus P_{15}^{31} bei dessen Bombardement mit Neutronen erhalten. Da Phosphor keine Isotope hat, kann Al_{13}^{29} auf solche Weise nicht entstehen. In diesen beiden Fällen (Bombardement von Mg mit α-Teilchen und von P mit Neutronen) sind die Halbwertszeiten beinahe die gleichen. Dies bestätigt die Bildung von Al_{13}^{28}; die Anwesenheit auch von Al_{13}^{29} zu behaupten, wäre jetzt noch verfrüht.

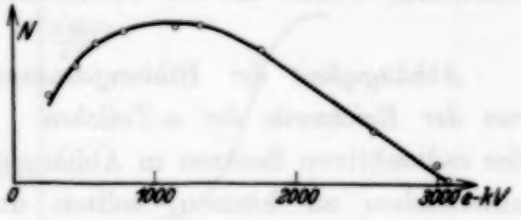


Fig. 5. Die Energieverteilung von Elektronen für Radioaluminium.

Die Mg-Folie von 40 μ Dicke wurde während 10 Minuten bombardiert. Die Messungen begannen nach 30 sec, da etwaige Verunreinigungen der Oberfläche mit Radiofluor und Radiophosphor in diesem Falle (negative Elektronen) keine Rolle spielten.

Die Meßfolge war dieselbe wie im Falle von Radiophosphor. Jedes Mg-Präparat ergab in der ersten Minute 40 bis 60 Koinzidenzen. Jeder Punkt der Kurve wird somit durch etwa 500 gezählte Elektronen bestimmt. In Fig. 5 ist die Energieverteilung dieser Elektronen dargestellt.

Die Grenze des Spektrums befindet sich bei etwa 3050 e-kV, das Maximum liegt im Gebiet 800 bis 1200 e-kV.

Die Ergebnisse der Grenzenbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt[1]).

Tabelle 1.

Element	Teilchen	Grenze	Element	Teilchen	Grenze
Ra N	$\varepsilon +$	1450 e-kV	Ra Al . . .	$\varepsilon -$	3050 e-kV
Ra P	$\varepsilon +$	3700 e-kV	Th (C + C'') .	$\varepsilon -$	2200 e-kV

[1]) A. I. Alichanow, A. I. Alichanian u. B. S. Dželepow, Nature **134**, 254, 1934.

Um eine genauere Graduierung unseres Apparates zu erzielen, haben wir das gut bekannte Spektrum von Th (C + C″) ausgemessen. Die Grenze des Spektrums Th (C + C″) beträgt aus den Dimensionen der Apparatur berechnet 2200 e-kV und stimmt gut mit den Daten von Gurney überein. Dieser Umstand zeigt, daß die Elektronenbremsung in der Luft und in den Al-Folien des Fensters unbedeutend ist. Die Bremsung in den drei letzten Folien auf den Fenstern der Zähler beeinflußt die gemessene Geschwindigkeit nicht. Jedoch vermindert die Zerstreuung der Elektronen durch die Folie des ersten Fensters des ersten Zählers die Zahl der Koinzidenzen; dadurch sind unsere Kurven im Bereich kleiner Energien entwas entstellt. Die absolute Meßgenauigkeit wurde im wesentlichen durch die Breite des Energieintervalls bestimmt, die in unserem Falle etwa 10% betrug. Der wahrscheinliche Fehler bei der Grenzenbestimmung ist etwa 4 bis 6%.

Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit der radioaktiven Kerne von der Reichweite der α-Teilchen. Um die Bildungswahrscheinlichkeit der radioaktiven Zentren in Abhängigkeit von der Energie der α-Teilchen untersuchen zu können, sollten durchaus reine Versuchsbedingungen geschaffen werden, da eine Verunreinigung mit RaF oder RaP das Resultat wesentlich beeinträchtigen könnte. Ferner sollten ganz bestimmte Belichtungsbedingungen der Objekte ausgearbeitet werden.

Die Belichtung wurde in der Regel folgendermaßen vorgenommen: Die Oberfläche des Objektes wurde mit einer dünnen Folie aus irgendeinem nicht aktiven Material (z. B. Messing) bedeckt. Zwischen das Fenster der Ampulle und dieser Folie wurden Glimmerstreifen gelegt, welche die α-Teilchen abbremsten. Die Präparate wurden mit α-Teilchen während drei Halbwertszeiten des betreffenden radioaktiven Stoffes beschossen und dann einem Geiger-Müllerschen Zähler oder dem Fenster unseres Apparates genähert. Bei großen Reichweiten der α-Teilchen war die Emission so intensiv, daß Messungen mit einem mechanischen Zähler unmöglich waren.

Wir hatten abzuwarten, bis die Intensität bis auf einen meßbequemen Wert abnahm. Jeder experimentelle Punkt wurde mit einer großen Zahl der Präparate aufgenommen. Die maximale Reichweite von α-Teilchen, die wir unter unseren Bedingungen erhalten konnten, war durch die bremsende Wirkung von Glimmer in der Ampulle (8 bis 10 mm Luftäquivalent), durch den Luftraum zwischen Fenster und Präparat und schließlich durch die Durchlässigkeit der Messingfolie (2 mm Luftäquivalent) bestimmt.

Bor. In Fig. 6 ist die Abhängigkeit der Positronenzahl von der Reichweite der α-Teilchen graphisch gegeben. Jeder Punkt der Kurve enthält 2000 bis 3000 Positronen. Die Messungen wurden erst 3 Minuten nach der Belichtung vorgenommen.

Die Abhängigkeit von der Reichweite ist nicht scharf ausgesprochen. Eine Verringerung der Reichweite von 6 auf 4 cm verändert die Positronenemission nur etwa dreimal. Für Reichweiten im Gebiet 3,5 bis 2 cm fällt die Kurve noch langsamer ab, was eine Resonanzdurchdringung der α-Teilchen vermuten läßt. Da die benutzten Präparate dick genug waren, um die α-Teilchen gänzlich abzubremsen, so gibt jeder Punkt der Kurve die

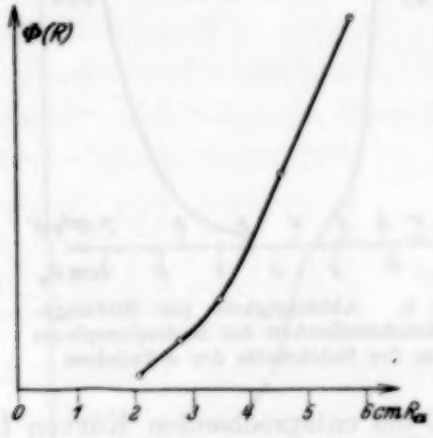


Fig. 6. Abhängigkeit der Positronenzahl von der Reichweite der α-Teilchen für Bor.

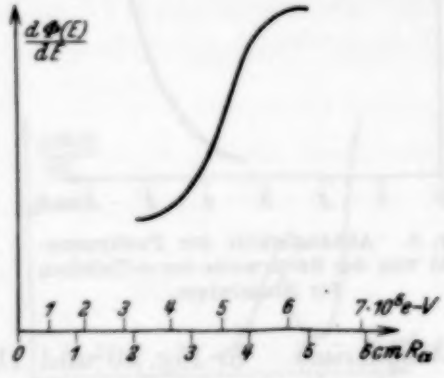


Fig. 7. Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit des Radiostickstoffs von der Reichweite der α-Teilchen.

Zahl der Stickstoffkerne, die von α-Teilchen aller möglichen Reichweiten von 0 an geschaffen werden. Um die wahre Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit von der Reichweite zu erhalten, soll die Kurve der Fig. 6 differenziert werden. Die so abgeleitete Kurve ist in Fig. 7 abgebildet. Diese letzte Kurve hat im Gebiet großer Reichweiten eine Biegung, die einer Durchdringung der α-Teilchen über die Potentialbarriere des Boratoms entspricht. Die Kurve verläuft im Gebiet kleiner Reichweiten flacher, was wiederum die Möglichkeit einer Resonanzdurchdringung bestätigt.

Aluminium. Die Fig. 8 zeigt die Versuchskurve für das Al-Präparat, die auf dieselbe Weise, wie im Falle von Bor aufgenommen wurde. Die Fig. 9 enthält die differenzierte Kurve. Die Abhängigkeit von der Reichweite ist für Al viel schärfer ausgesprochen als im Falle von Bor, was freilich zu erwarten war, da die Potentialbarriere beim Al-Atom viel höher liegt.

Bei der Veränderung der Energie der α-Teilchen von 5,5 bis $7 \cdot 10^6$ e-Volt haben Ellis und Henderson[1]) eine 15fache Zunahme der Ausbeute gefunden, was ziemlich gut mit unseren Resultaten übereinstimmt.

In der letzten oben angeführten Arbeit dieser Verfasser wird die Ausbeutekurve für Al wiedergegeben, die der unsrigen analog ist.

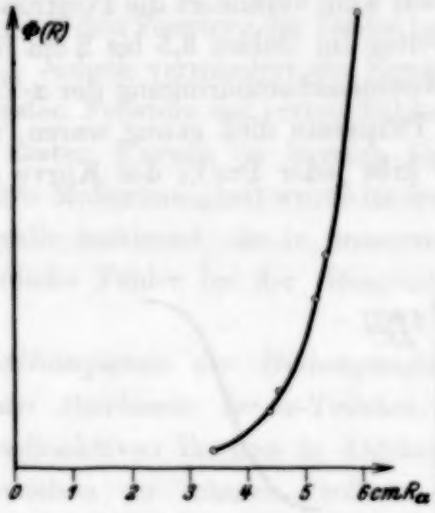


Fig. 8. Abhängigkeit der Positronenzahl von der Reichweite der α-Teilchen für Aluminium.

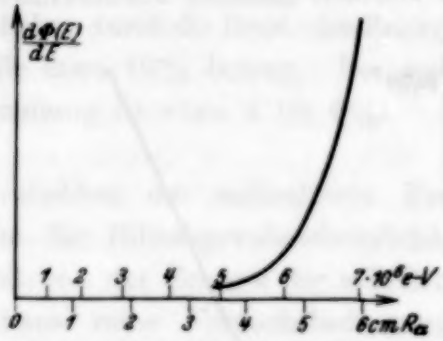


Fig. 9. Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit der Radiophosphore von der Reichweite der α-Teilchen.

Magnesium. In Fig. 10 und 11 sind die entsprechenden Kurven für Mg eingetragen. Die Messungen wurden in diesem Falle sowohl mit unserem Apparat, wie auch mit einer einzelnen Geigerschen Zählröhre ausgeführt. Das Resonanzmaximum bei 5,5 10^6 e-V tritt sehr deutlich hervor.

Klarman hat die H-Teilchen untersucht, die aus Magnesium bei dessen Bombardement mit α-Teilchen Po emittiert werden.

Er fand ein Resonanzniveau im Gebiet der kleinen Reichweiten (etwa bei 2 cm) und dann von $R = 3$ cm an eine rasche Zunahme der Emission. Diese Zunahme schreibt der Verfasser nicht einer normalen Durchdringung der Teilchen über die Potentialbarriere zu, sondern erwartet die Anwesenheit mehrerer nicht aufgelöster Resonanzniveaus.

Als Bestätigung seiner Ansicht gilt die Auffindung einzelner monochromatischer Protonengruppen, die ihren Ursprung einer Resonanzdurchdringung in den Mg-Kern verdanken. Im Gebiet der Reichweiten von 2,5 bis 4 cm verläuft unsere Kurve für die emittierten Elektronen und die Kurve von Klarman für Protonen analog. Es muß jedoch noch bemerkt werden, daß die Kurven der Fig. 7, 9 und 11 keineswegs einen Anspruch

[1]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Nature **133**, 530, 1934.

auf eine genügend quantitative Genauigkeit erheben können, weil sie durch graphische Differenzierung der experimentell gewonnenen Kurven erhalten wurden.

Es wäre zweifellos interessant, eine angenäherte Schätzung der absoluten Bildungswahrscheinlichkeiten der radioaktiven Stoffe durchzuführen.

Beim Bombardement einer dicken Al-Platte mit α-Teilchen von 6 cm Reichweite erhalten wir ein radioaktives Atom auf $5 \cdot 10^6$ α-Teilchen. Bei einer Reichweite von 3,8 cm beträgt die Ausbeute 10^8 α-Teilchen für ein Atom. Curie und Joliot geben für diesen Fall eine 50mal größere

Fig. 10. Abhängigkeit der Elektronenzahl von der Reichweite der α-Teilchen für Magnesium.

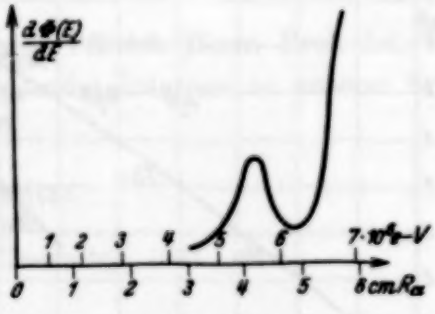


Fig. 11. Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit des Radioaluminiums von der Reichweite der α-Teilchen.

Ausbeute an. Der von uns gefundene Wert stimmt der Größenordnung nach mit den von Ellis und Henderson überein. Absolute Werte der Ausbeute für andere Elemente können leicht in gleicher Weise aus den oben angegebenen relativen Daten ermittelt werden.

Messungen der Zerfallskonstanten. Wir haben die Zerfallskonstanten für Ra P und Ra Al bestimmt. Die Konstante für Ra P wurde aus Positronen bei $H = 3300$ Gauß, die für Ra Al aus Elektronen bei 2750 Gauß ermittelt. Die Halbwertszeit für Ra P beträgt

$$3{,}25 \pm 0{,}05 \text{ Minuten.}$$

Dabei wurden 23000 Positronen gezählt.

Für Radioaluminium ist sie

$$3{,}0 \pm 0{,}2 \text{ Minuten.}$$

Die Genauigkeit ist in diesem Falle geringer. Curie und Joliot erhalten aus ihren letzten Daten auch einen naheliegenden Wert (etwa 3 Minuten). Ellis und Henderson geben für diesen Fall an:

$$2{,}1 \pm 0{,}2 \text{ Minuten.}$$

Die γ-Strahlen. Wenn ein bestrahltes Al- oder Mg-Präparat dem Geiger-Müllerschen Zählrohr genähert wird, wird die Anwesenheit von γ-Strahlung beobachtet. Im Falle eines Al-Präparates kann sie der Annihilation von positiven Elektronen zugeschrieben werden.

Aus der Absorption dieser Strahlung in einer 8 mm dicken Bleiplatte haben wir den Absorptionskoeffizienten zu 1,8 bis 2,0 bestimmt, was nach der empirischen Kurve von Gray und den experimentellen Daten von Alichanian und Kosman[1]) Quanten von etwa 500 e-kV Energie entspricht.

Das Magnesiumpräparat ergab auch γ-Strahlung, doch konnte sie wegen ihrer Kleinheit nicht näher untersucht werden. Diese letzteren γ-Strahlen entstehen vielleicht dank dem Si-Atom, das in der letzten Stufe der Reaktion im angeregten Zustande nachbleibt.

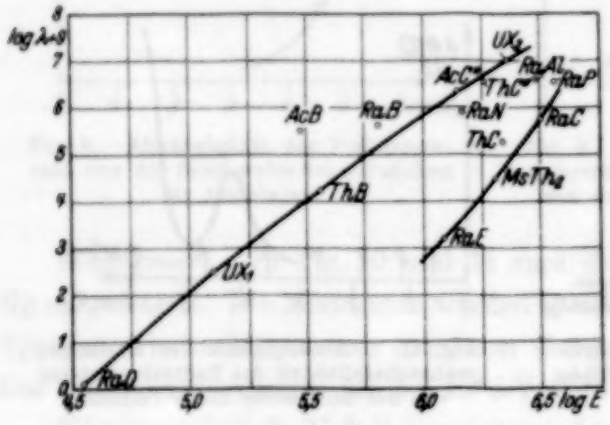


Fig. 12.

Curie, Joliot und Preiswerk[2]) haben auch γ-Strahlen bei der Einwirkung von Neutronen auf Si beobachtet. Sie und auch Kurtschatow[3]) zeigten, daß nach dem Neutronenbombardement von Si und P ein neues radioaktives Element mit der Halbwertszeit von 3 Minuten entsteht, das wahrscheinlich das RaAl ist. Bei seiner Umwandlung in Si sendet es γ-Strahlung aus, die in unserem Falle beobachtet wurde.

Schluß. Sargent[4]) hat gezeigt, daß der Wert der Zerfallskonstante von der Grenze des Spektrums abhängt. Es gelang ihm, alle bekannten β-radioaktiven Elemente auf zwei Kurven einzuordnen, welche den Geiger-Nuttallschen Kurven analog sind. Von der Voraussetzung ausgehend,

---

[1]) A. Alichanian u. M. Kosman, ZS. f. Phys. **90**, 779, 1934. — [2]) I. Curie, F. Joliot u. P. Preiswerk, C. R. **198**, 2089, 1934. — [3]) I. Kurtschatow, L. Mysovskij, G. Scepkin u. A. Wiebe, C. R. de l'Acad. des Sc. d. l'URSS **3**, 4, 1934. — [4]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933.

daß zwei Teilchen, ein Elektron und ein Neutrino, beim β-Zerfall emittiert werden, zeigte Fermi[1]), daß alle radioaktiven Stoffe auf zwei Kurven angeordnet werden können, die denen von Sargent weitgehend analog sein sollen.

Wir haben hier die Werte der Konstanten für verschiedene künstliche radioaktive Stoffe und die Grenzen ihrer Spektren zusammengestellt und diese Elemente auf eine Sargent-Kurve aufgetragen (Fig. 12).

Ra N und Ra P passen gut auf die eine dieser Kurven, während Ra Al gänzlich ausfällt.

Offenbar muß man, um irgendwelche Gesetzmäßigkeiten im β-Zerfall aufdecken zu können, über ein viel größeres experimentelles Material verfügen.

In dieser Hinsicht ist die Erscheinung der induzierten Radioaktivität besonders interessant, da sie den β-Zerfall zahlreicher Elemente mit verschiedensten Atomnummern zu verfolgen erlaubt.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. J. Lukirsky herzlichen Dank für sein dauerndes Interesse an unserer Arbeit auszusprechen.

Leningrad, Physiko-Technisches Institut.

---

[1]) E. Fermi, La ricerca scientifica, Decembre 1933.

Beobachtungen über die Zeeman-Aufspaltungen von Linien des Krypton I-, Argon I- und Xenon I-Spektrums.

(II. Mitteilung.)

Von **Béla Pogány** in Budapest.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1934.)

Es wurden mit einer Lummerplatte die Zeemanaufspaltungen von ultraroten und sichtbaren Argon-, Krypton- und Xenonbogenlinien gemessen. Die gemessenen g-Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen, die für die in den verschiedenen Edelgasatomen in der $p^5 s$-Konfiguration herrschende Übergangskopplung berechnet werden können. Man kann auch eine Zuordnung des p_i-Terms zu ${}^rL_f$-Symbolen vornehmen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse der Weiterführung einer Untersuchung berichtet, deren erste Resultate bereits mitgeteilt wurden[1]).

Die experimentelle Anordnung wurde in zwei wesentlichen Punkten verbessert. Der eine bezieht sich auf die Art der Lichterregung des zu untersuchenden Gases, der zweite auf die Bestimmung der magnetischen Feldstärke. Um vom Ultraroten weiter ins Sichtbare bzw. Ultraviolette vordringen zu können, ohne die lästigen Molekül- und Atomspektren der Verunreinigungen, die eine Klarlegung des Aufspaltungsbildes in diesen Wellenlängengebieten oft gänzlich unmöglich machen, mitphotographieren zu müssen, wurde das sorgfältig gereinigte Edelgas in abgeschmolzene Entladungsröhren gefüllt und elektrodenlos erregt. Die Form der Entladungsröhren ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Das abgeschmolzene große Vorratsgefäß sollte ein nennenswertes Sinken des Druckes verhindern, das bei Entladungsröhren mit kleinerem Volumen nach längerem Benutzen stets eintrat und mit einer Verminderung der Lichtstärke einherging. Zur hochfrequenten Erregung wurde eine kleine 400 Watt-Senderöhre mit einigen hundert Meter Wellenlänge benutzt. Die Staniolelektroden waren bei a und b außen aufgewickelt.

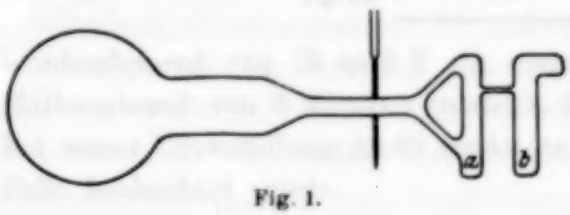


Fig. 1.

Was nun das Magnetfeld betrifft, so standen im Institut nur Feldstärken bis etwa 20000 Gauß zur Verfügung, aber auch der Umstand, daß

[1]) Béla Pogány, ZS. f. Phys. **86**, 729–737, 1933.

die von der Senderöhre gelieferte elektrodenlose Entladung im Edelgas bei höheren Feldstärken nur mühsam zu unterhalten war, zwang zur Benutzung von etwa 10000 bis 15000 Gauß. Bei weiteren Aufnahmen hat sich nun naturgemäß herausgestellt, daß die Aufspaltungen mit der Lummer-Platte

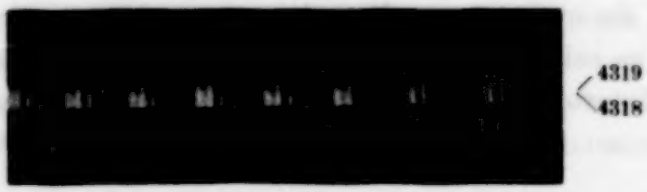


Fig. 2. Krypton, π-Komponenten. $H = 15480$ Gauß.

genauer gemessen werden können, als diese verhältnismäßig geringe magnetische Feldstärke, wenn man letztere in der Weise bestimmt, wie es in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben wurde. Dort wurde bei einer gegebenen Magnetstromstärke das Feld auf Grund des Absolutwertes der Aufspaltung der 4680 Å-Zn-Linie gemessen und im selben Feld bei derselben

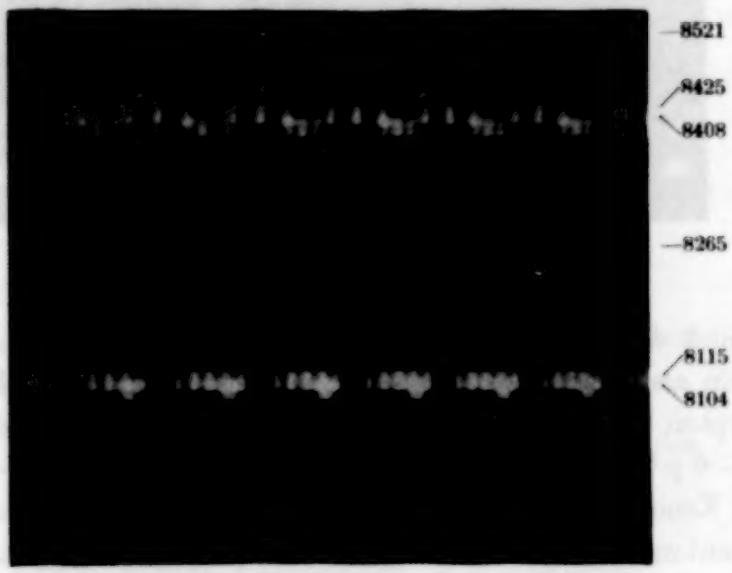


Fig. 3. Argon, π-Komponenten. $H = 15860$ Gauß.

Magnetstromstärke die Aufspaltungen einiger Kryptonlinien, die dann weiterhin auf anderen Aufnahmen zur Feldstärkenbestimmung dienten. So waren alle Feldstärkenbestimmungen nur so genau, wie die Bestimmung des Absolutwertes der Aufspaltung der 4680 Å-Zn-Linie. Diese Aufspaltung wurde, um die Justierung des Spektrographen und der Lummer-Platte für das Ultrarot nicht für jede Aufnahme neu vornehmen zu müssen, mit einem

6,5 m-Konkavgitter gemessen. Die Aufspaltungen der Zn-Linie im Gitterspektrum waren bei den zu benutzenden kleinen Feldstärken entsprechend klein und konnten jedenfalls mit geringerer Genauigkeit gemessen werden als die Aufspaltungen im Spektrum der Lummer-Platte. Hierzu kam noch die Übertragung mittels des Amperemeters. Daraus ergaben sich die Abweichungen, die in der ersten Mitteilung zu $\pm 2\%$ angegeben waren. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurden zur Bestimmung der Feldstärke weiterhin die *mit der Lummer-Platte beobachteten Aufspaltungen* solcher Kryptonlinien benutzt, die mit den zu untersuchenden Linien *gleichzeitig photographiert*

Fig. 4. Xenon, π-Komponenten. $H = 16670$ Gauß.

wurden und deren Aufspaltungsbild auf Grund des g-Summensatzes von vornherein als bekannt vorausgesetzt werden konnte. Solche Linien sind bei Krypton 8112 Å als $5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_3$-Übergang und 4319 Å als $5s\,^3P_2 - 6p\,^3D_3$-Übergang, bei Argon 8115 Å als $4s\,^3P_2 - 4p\,^3D_3$-Übergang, bei Xenon 8819 Å als $6s^3P_2 - 6p^3D_3$-Übergang usw. Von den Zeeman-Komponenten dieser Linien konnten nur die π-Komponenten zur Feldstärkenbestimmung herangezogen werden, da die σ-Komponenten der verschiedenen Ordnungen der Lummer-Interferenzen sich überlagerten. Die fünf π-Komponenten dieser Linien werden von der Lummer-Platte bei 10000 bis 15000 Gauß vollkommen aufgelöst. Das ersieht man aus den Abbildungen. Fig. 2 zeigt das π-Quintett von Krypton 4319 Å, in Fig. 3 sieht man das π-Quintett 8115 Å und die π-Triplette der Linien 8408 und 8425 Å von Argon. In Fig. 4 ist das π-Quintett 8819 Å von Xenon dargestellt. Diese Abbildungen sind etwa acht- bis zehnfache Vergrößerungen

des Originals. Indem man das Feld aus den zwei inneren und zwei äußeren Komponenten getrennt bestimmt, kann man sich auch davon überzeugen, daß kein merklicher Schrumpfungseffekt vorliegt. Die π-Quintette wurden auf jeder Platte in mindestens 25 Ordnungen immer von mindestens zwei, manchmal von drei Beobachtern mit dem Zeissschen Komparator ausgemessen. Die so ermittelten Feldstärken sind auf 1% genau. Von einer solchen π-Aufnahme, wie sie in den Fig. 3 bis 6. zu sehen sind, erhält man die g-Werte einer Anzahl von Termen. Hat man z. B. bei Krypton den g-Wert von $5\,s\,{}^1P_1 = 1\,s_2$, so ermöglicht dieser in Kombination mit nicht

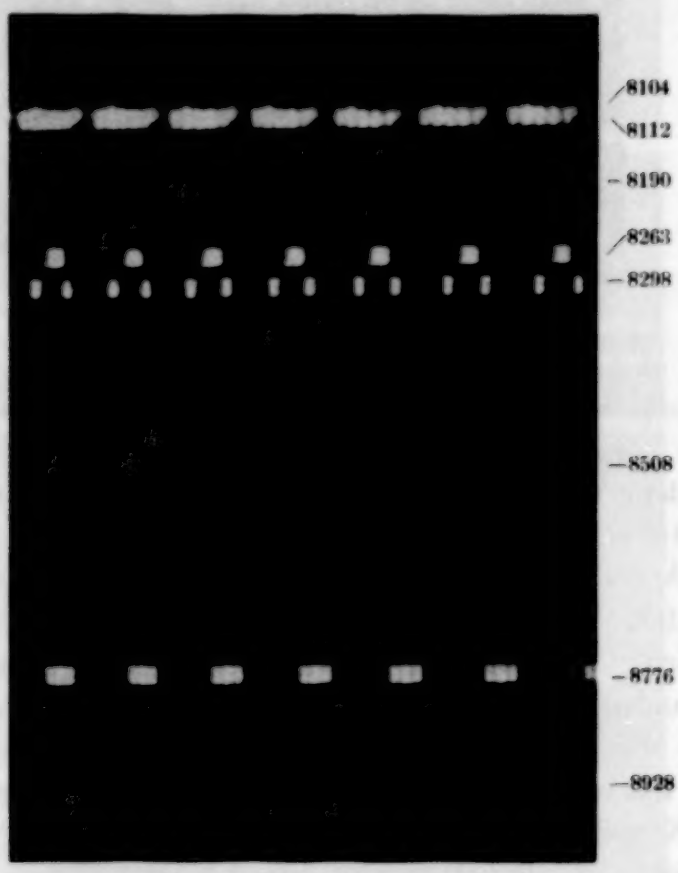


Fig. 5. Krypton, π-Komponenten. $H = 14\,830$ Gauß.

aufspaltenden Termen, z. B. in Kombination mit $5\,p\,{}^3P_0$ in der Kryptonlinie 4351 Å eine genaue Bestimmung des Magnetfeldes von σ-Aufnahmen. Das σ-Dublett 4351 Å ist in Fig. 7 zu sehen, welche auch das Fehlen von fremden Linien in der Entladung bekundet. Die Vergrößerung ist etwa vierfach.

Nicht nur die neuen Aufnahmen wurden nach diesem Verfahren ausgewertet, sondern auch die alten, über deren Ergebnisse schon berichtet

wurde. Es zeigt sich in der Tat, daß die so ermittelten und von verschiedenen Linien und verschiedenen Platten stammenden g-Werte nunmehr untereinander bessere Übereinstimmung aufweisen.

Die neuen Aufnahmen beziehen sich auf die in der ersten Tabelle angeführten Kryptonlinien. Es sei gestattet, neben den Paschenschen Termbezeichnungen auch die Russell-Saundersschen zu benutzen, lediglich

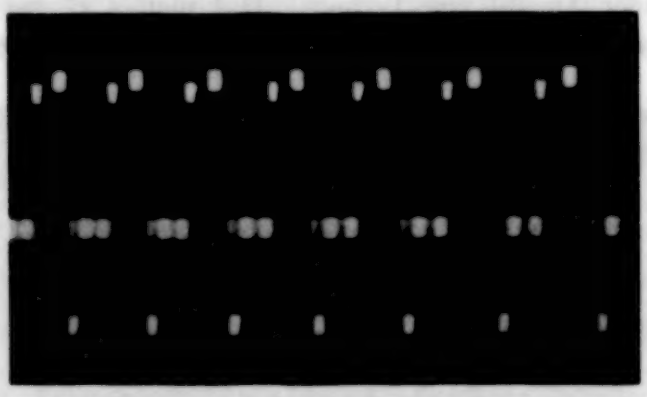


Fig. 6. Argon, π-Komponenten. $H = 15880$ Gauß.

aus dem Bedürfnis heraus auch die innere Quantenzahl j kurz zum Ausdruck bringen zu können. Ist man bestrebt, die Zuordnung der p_i zu den ${}^{r}L_j$ auf Grund der g-Werte so zu treffen, daß damit angedeutet wird, aus welchem Term der Russell-Saundersschen Kopplung ein gewisser p_i-Term bei allmählicher Änderung der Kopplung hervorgegangen gedacht werden kann, so ist trotzdem von vornherein eine gewisse Willkür vorhanden. Berechnet man nämlich nach bekannten Formeln[1]) die g-Werte der p_i-Terme für Russell-Saunders-Kopplung und für $[jj]$-Kopplung, so geht z. B. der g-Wert des ${}^1P_1$-Terms von 1 nach 0,66, während derjenige des ${}^3D_1$-Terms von 0,5 auf 1,33 in der $[jj]$-Kopplung ansteigt. Bei einer gewissen dazwischen liegenden Kopplung überschneiden sich also die g-Werte. Ähnliche Verhältnisse bieten die Übergänge $g\,{}^3P_2$ von 1,5 auf 1,17 und $g\,{}^3D_2$ von 1,17 auf 1,33 in der $[jj]$-Kopplung. Um hier, z. B. im Falle $g\,p_7 > g\,p_4$, eine Entscheidung treffen zu können, muß man wissen, ob man sich mit der Kopplung in dem Zwischengebiet Russell-Saunders → Überschneiden, oder Überschneiden → $[jj]$-Kopplung befindet. Die Aufspaltungen der Argon-3 p^5-4 p-Terme, die inzwischen auch von Terrien und Dijkstra[2]) in Amsterdam in Übereinstimmung mit meinen Messungen beobachtet worden

[1]) Siehe z. B. O. Laporte, Handb. d. Astrophys. III, II, S. 665. — [2]) J. Terrien u. H. Dijkstra, Journ. de phys. (7) **5**, 443, 1934.

sind, scheinen darauf hinzuweisen, daß das Überschneiden bei den Kopplungsverhältnissen der 3 p^5-4 p-Terme erfolgt und man sich bei 5 p-Termen schon im Gebiet Überschneiden → $[jj]$-Kopplung befindet. Man vergleiche dazu die sehr lehrreiche Fig. 4 der Arbeit von Terrien und Dijkstra.

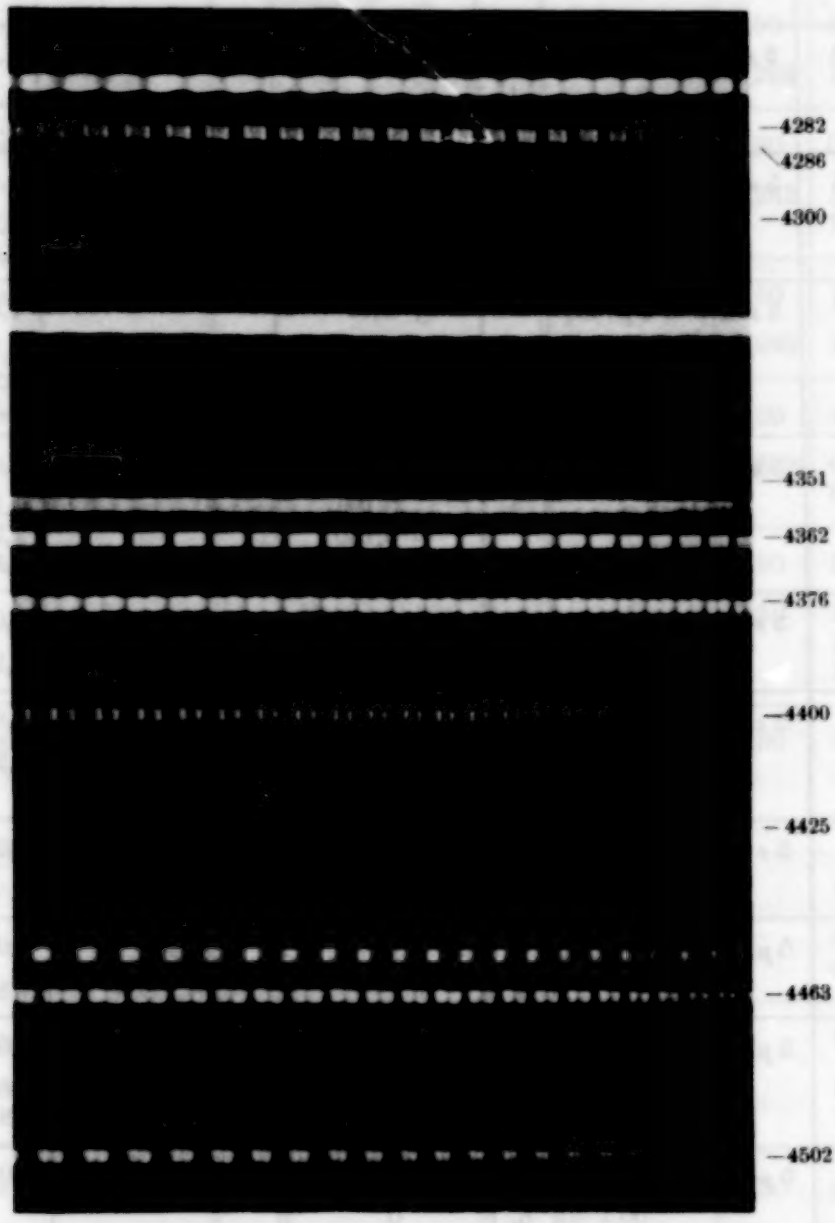


Fig. 7. Krypton, σ-Komponenten. $H = 9710$ Gauß.

Das Material der g-Werte, das bis jetzt an Argon, Krypton und Xenon vorliegt, läßt vermuten, daß dies auch bei Krypton und Xenon der Fall ist und auch bei Krypton auf den 4 p^5-5 p-, 4 p^5-6 p- und bei Xenon auf

Tabelle 1.

λ in Å	${}^{r}L_j - {}^{r'}L'_{j'}$		π	σ	g	g'
8928	$5s\,{}^3P_2 - 5p\,{}^3S_1$	L.	0, $\pm$ 0,5		1,50	2,00
	$1s_5 - 2p_{10}$	b.	0, $\pm$ 0,402			1,902
			0, $\pm$ 0,395			1,895
8776	$5s\,{}^3P_1 - 5p\,{}^1D_2$	L.	0, $\pm$ 0,5		1,50	1,00
	$1s_4 - 2p_3$	b.	0, $\pm$ 0,141		1,265	1,124
			0, $\pm$ 0,143		1,262	1,119
8508	$5s\,{}^1P_1 - 5p\,{}^1P_1$	L.	0		1,00	1,00
	$1s_2 - 2p_4$	b.	$\pm$ 0,613		1,235	0,622
			$\pm$ 0,609		1,238	0,629
8298	$5s\,{}^3P_1 - 5p\,{}^3D_1$	L.	$\pm$ 1,00		1,50	0,50
	$1s_4 - 2p_7$	b.	$\pm$ 0,237		1,265	1,028
			$\pm$ 0,230		1,258	1,028
			$\pm$ 0,234		1,262	1,028
8281	$5s\,{}^1P_1 - 5p\,{}^3P_1$	L.	$\pm$ 0,5		1,00	1,50
	$1s_2 - 2p_3$	b.	$\pm$ 0,191		1,235	1,426
			$\pm$ 0,180		1,242	1,422
			$\pm$ 0,190		1,238	1,428
8263	$5s\,{}^1P_1 - 5p\,{}^3P_2$	L.	0, $\pm$ 0,50		1,00	1,50
	$1s_2 - 2p_2$	b.	0, $\pm$ 0,072		1,235	1,163
8190	$5s\,{}^3P_1 - 5p^3\,D_2$	L.	0, $\pm$ 0,17		1,50	1,17
	$1s_4 - 2p_6$	b.	0, $\pm$ 0,138		1,265	1,403
			0, $\pm$ 0,136			
8104	$5s\,{}^3P_2 - 5p\,{}^1D_2$	L.	$\pm$ 0,5, $\pm$ 1,0		1,50	1,00
	$1s_3 - 2p_8$	b.	$\pm$ 0,786			1,107
6082	$5p\,{}^3S_1 - 7d\,{}^3P_0$	L.	0	$\pm$ 2	2,00	
	$1s_4 -$	b.		$\pm$ 1,884	1,884	
6056	$5p\,{}^3S_1 - 7d\,{}^3P_1$	L.	$\pm$ 0,5	$\pm$1,5, $\pm$2,00	2,00	1,50
		b.	$\pm$ 0,562	$\pm$1,339, $\pm$1,884	1,884	1,339
					1,892	1,330
6012	$5p\,{}^3S_1 - 7d\,{}^3F_2$	L.	0, $\pm$ 0,133		2,00	0,67
		b.	0			
5879	$5s\,{}^3P_1 - 5p\,{}^3P_1$	L.	0	$\pm$ 1,50	1,50	1,50
	$1s_4 - 2p_3$	b.	0	$\pm$ 1,241	1,241	
5866	$5s\,{}^1P_1 - 6p\,{}^3S_1$	L.	$\pm$ 1,00	$\pm$1,00, $\pm$2,00	1,00	2,00
	$1s_2 - 3p_{10}$	b.		$\pm$1,245, $\pm$1,818	1,245	1,818

λ in Å	${}^{r}L_j - {}^{r'}L'_{j'}$		π	σ	g	g'
5649	$5s\,{}^3P_0 - 6p\,{}^3S_1$	L.	0	$\pm$ 2,00		2,00
	$1s_3 - 3p_{10}$	b.	0	$\pm$ 1,808		1,808
4502	$5s\,{}^3P_1 - 6p\,{}^1D_2$	L.	0, $\pm$ 0,50		1,50	1,00
	$1s_4 - 3p_8$	b.	0, $\pm$ 0,139		1,262	1,123
4463	$5s\,{}^3P_1 - 6p\,{}^3D_1$	L.	$\pm$ 1,00		1,50	0,50
	$1s_4 - 3p_7$	b.	$\pm$ 0,212 $\pm$ 0,214		1,262	1,050 1,048
4453	$5s\,{}^3P_1 - 6p\,{}^3D_2$	L.	0, $\pm$ 0,33		1,50	1,17
	$1s_4 - 3p_6$	b	0, $\pm$ 0,153		1,262	1,415
4425	$5s\,{}^1P_1 - 6p\,{}^1P_1$	L.	0	$\pm$ 0,50, $\pm$ 1,00	1,00	1,00
	$1s_2 - 3p_4$	b.	$\pm$ 0,611	$\pm$ 0,635	1,238	0,635 0,627
4362	$5s\,{}^3P_2 - 6p\,{}^3S_1$	L.	0, $\pm$ 0,5		1,50	2,00
	$1s_5 - 3p_{10}$	b.	0, $\pm$ 0,331 0, $\pm$ 0,316 0, $\pm$ 0,326		1,50	1,831 1,816 1,826
4318	$5s\,{}^3P_2 - 6p\,{}^1D_2$	L.	$\pm$ 0,5, $\pm$ 1,00	$\pm$ 0,5 $\pm$ 1,00 $\pm$ 1,50, $\pm$ 2,00	1,50	1,00
	$1s_5 - 3p_8$	b.	$\pm$ 0,807			1,096
4300	$5s\,{}^3P_0 - 6p\,{}^1P_1$	L.	0	$\pm$ 1,00		1,00
	$1s_3 - 3p_4$	b.		$\pm$ 0,641 $\pm$ 0,637		0,641 0,637
4286	$5s\,{}^3P_0 - 6p\,{}^3P_1$	L.	0	$\pm$ 1,5		1,50
	$1s_3 - 3p_3$	b.		$\pm$ 1,374 $\pm$ 1,392		1,374 1,392
4282	$5s\,{}^3P_2 - 6p\,{}^3D_1$	L.	0, $\pm$ 1,00	$\pm$ 1,00, $\pm$ 1,50 $\pm$ 2,00	1,50	0,50
	$1s_5 - 3p_7$	b.	0, $\pm$ 0,458		1,50	1,042
4273	$5s\,{}^3P_2 - 6p\,{}^3D_2$	L.	$\pm$0,33, $\pm$0,66		1,50	1,17
	$1s_5 - 3p_6$	b.	$\pm$ 0,206 äußere Komp.			1,397

Tabelle 2.

Term	λ in Å	g	$\bar{g}$	Term	λ in Å	g	$\bar{g}$
$5s\,^3P_1 = 2s_4$	8298	1,258		$5p\,^3D_2 = 2p_6$	8190	1,403	1,400
	8298	1,265	1,256		8190	1,398	
	8298	1,262		$6p\,^3S_1 = 3p_{10}$	4362	1,815	
	5879	1,241			4362	1,827	
$5s\,^1P_1 = 2s_2$	8508	1,238			4362	1,831	1,820
	5866	1,245	1,239		5649	1,808	
	5866	1,235			5866	1,818	
$5p\,^3S_1 = 2p_{10}$	8928	1,902		$6p\,^3P_1 = 3p_3$		1,385	
	8928	1,895			4286	1,374	1,384
	6056	1,884	1,891		4286	1,392	
	6082	1,884		$6p\,^3D_1 = 3p_7$	4463	1,050	
	6056	1,892			4463	1,048	1,046
$5p\,^3P_1 = 2p_3$	8281	1,422			4282	1,042	
	8281	1,426	1,425	$6p\,^1D_1 = 3p_4$	4425	0,627	
	8281	1,428			4425	0,635	0,635
$5p\,^3D_1 = 2p_7$		1,028	1,028		4300	0,641	
$5p\,^1P_1 = 2p_4$		0,606			4300	0,637	
	8508	0,622	0,619	$6p\,^1D_2 = 3p_8$	4318	1,096	1,110
	8508	0,629			4502	1,123	
$5p\,^3D_2 = 2p_2$	8263	1,163	1,163	$6p\,^3D_2 = 3p_6$		1,406	
$5p\,^1D_2 = 2p_8$	8776	1,124					
	8104	1,107	1,116				
	8776	1,119					

den $5p^5$-$6p$-Stufen Kopplungsverhältnisse herrschen, die in das Zwischengebiet Überschneiden → $[jj]$-Kopplung gehören. Dann müßte man die Zuordnung, die in meiner ersten Mitteilung vorgenommen wurde, abändern, indem man die Zuordnung der p_3- und p_6-Terme zu $^3D_2$ und $^3P_2$ und ebenfalls die Zuordnung der p_4- und p_7-Terme zu $^3D_1$ und $^1P_1$ vertauscht. Es ergibt sich dann für Krypton die Zuordnung:

p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
$^3P_0$	$^3P_2$	$^3P_1$	$^1P_1$	$^1S_0$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$

Diese Bezeichnungen sind in Tabelle 1 mitangeführt.

In der Tabelle 1 stehen hinter L. die Landéschen Aufspaltungen und g-Werte der Russell-Saunders-Kopplung. Darunter hinter b. die beobachteten Werte. Wo mehrere Zahlen angegeben sind, wurde die betreffende Aufspaltung auf mehreren Platten ausgemessen. In der Tabelle 2 sind die g-Werte nach Termen zusammengestellt. Indem die Linie 8928 (siehe Fig. 5) nunmehr photographiert werden konnte, und weiterhin die elektrodenlose Erregung des sorgfältig gereinigten Gases in abgeschmolzenen

Röhren die von den Spektren der Verunreinigungen ungestörte Beobachtung auch des sichtbaren Teiles, insbesondere der Linien 6056, 6082 Å, ermöglichte, konnte die Aufspaltung des in der ersten Mitteilung noch fehlenden $5\,p\,{}^3S_1$-Terms gemessen werden.

Der Summensatz bei den 5 p-Termen gestaltet sich nunmehr folgendermaßen:

$5\,p\,{}^3S_1$	1,891	$5\,p\,{}^3D_2$	1,163
${}^3P_1$	1,425	${}^1D_2$	1,116
${}^1P_1$	1,028	${}^3P_2$	1,400
${}^3D_1$	0,631		3,679
	4,975		

Im sichtbaren Gebiet konnten auch die 6 p-Terme beobachtet werden. Es fehlt nur $6\,p\,{}^3D_2$. Für die 6 p-Terme mit $j = 1$ wird der Summensatz:

$6\,p\,{}^3S_1$	1,820
${}^3P_1$	1,384
${}^1P_1$	1,046
${}^3D_1$	0,635
	4,885

Vom Argonspektrum habe ich folgende Linien beobachtet:

Tabelle 3.

Å			π	g	g'
8521	$4\,s\,{}^1P_1 - 4\,p\,{}^1P_1$	L.	0	1,00	1,00
	$1\,s_2 - 2\,p_4$	b.	$\pm$ 0,278	1,097	0,819
8425	$4\,s\,{}^3P_1 - 4\,p\,{}^1D_2$	L.	0, $\pm$ 0,50	1,50	1,00
	$1\,s_4 - 2\,p_8$	b.	0, $\pm$ 0,282	1,403	1,121
8408	$4\,s\,{}^1P_1 - 4\,p\,{}^3P_2$	L.	0, $\pm$ 0,50	1,00	1,50
	$1\,s_2 - 2\,p_3$	b.	0, $\pm$ 0,148	1,097	1,245
8365	$4\,s\,{}^1P_1 - 4\,p\,{}^3P_1$	L.	$\pm$ 0,50	1,00	1,50
	$1\,s_2 - 2\,p_2$	b.	$\pm$ 0,272	1,097	1,369
8015	$4\,s\,{}^3P_2 - 4\,p\,{}^1D_2$	L.	$\pm$ 0,50, $\pm$ 1,00	1,50	1,00
	$1\,s_5 - 2\,p_8$	b.	$\pm$ 0,758	1,50	1,121
7724	$4\,s\,{}^3P_2 - 4\,p\,{}^3D_1$	L.	0, $\pm$ 1,00	1,50	0,50
	$1\,s_5 - 2\,p_7$	b.	0, $\pm$ 0,660 0, $\pm$ 0,658	1,50	0,840 0,842
7635	$4\,s\,{}^3P_2 - 4\,p\,{}^3D_2$	L.	$\pm$ 0,33, $\pm$ 0,67	1,50	1,17
	$1\,s_3 - 2\,p_6$	b.	$\pm$ 0,20, $\pm$ 0,391	1,50	1,304 1,300

Å			π	g	g'
7384	$4s\,^3P_1 - 4p\,^3P_2$	L.	0	1,50	1,50
	$1s_4 - 2p_3$	b.	0, $\pm$ 0,146	1,403	1,257
			0, $\pm$ 0,145		1,258
7067	$4s\,^3P_2 - 4p\,^3P_2$	L.	0	1,50	1,50
	$1s_5 - 2p_3$	b.	$\pm$ 0,266		1,234
6965	$4s\,^3P_2 - 4p\,^3P_1$	L.	0	1,50	1,50
	$1s_5 - 2p_2$	b.	0, $\pm$ 0,111		1,389

Die g-Werte der 4 p-Terme sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Der $4p\,^3S_1$-Term fehlt noch. Diese Aufspaltungen sind inzwischen auch von J. Terrien und H. Dijkstra in Amsterdam[1]) beobachtet worden, die auch die 5 p-Terme beobachtet haben. Ihre Werte sind zum Vergleich in Tabelle 4 ebenfalls aufgenommen. Sowohl in Tabelle 3 wie 4 wird die Paschensche Bezeichnung ebenfalls mitgeführt.

Tabelle 4.

Term	λ in Å	g	$\bar{g}$	Terrien und Dijkstra
$4p\,^3P_1 = 2p_2$	8265	1,369	1,379	1,37
	6965	1,389		
$4p\,^3D_1 = 2p_7$	7724	0,840	0,840	0,825
$4p\,^1P_1 = 2p_4$	8521	0,819	0,819	0,817
		Summe = 3,038 = 5 — 1,962		
$4p\,^3P_2 = 2p_3$	7067	1,234	1,248	1,257
	8408	1,245		
	7384	1,257		
	7384	1,258		
$4p\,^1D_2 = 2p_8$	8425	1,121	1,121	1,11
	8015	1,121		
$4p\,^3D_2 = 2p_6$	7635	1,304	1,302	1,30
	7635	1,300		
		Summe = 3,671		

[1]) J. Terrien, H. Dijkstra, Journ. de phys. **5**, 441, 1934.

Endlich seien noch von den Xenon-Aufspaltungen folgende Werte vorläufig mitgeteilt:

Tabelle 5.

Å			π	g	g'
9162	$6s\,^3P_1 - 6p\,^3D_1$	L.	$\pm 1{,}00$	1,50	0,50
	$1s_4 - 2p_7$	b.	$\pm 0{,}181$	1,20	1,02
9045	$6s\,^3P_2 - 6p\,^1D_2$	L.	$\pm 0{,}50$, $\pm 1{,}00$	1,50	1,00
	$1s_5 - 2p_9$	b.	$\pm 0{,}385$, $\pm 0{,}779$		1,115 1,111
8952	$6s\,^3P_1 - 6p\,^3D_2$	L.	0, $\pm 0{,}33$	1,50	1,17
	$1s_4 - 2p_6$	b.	0, $\pm 0{,}202$	1,20	1,402
8409	$6s\,^3P_2 - 6p\,^3D_1$	L.	0, $\pm 1{,}00$	1,50	0,50
	$1s_5 - 2p_7$	b.	0, $\pm 0{,}48$		1,02
8346	$6s\,^1P_1 - 6p\,^3P_2$	L.	0, $\pm 0{,}50$	1,00	1,50
	$1s_2 - 2p_3$	b.	0, $\pm 0{,}117$	1,30	1,183

Von den Aufspaltungen der 6 p-Terme mit $j = 2$ sind alle beobachtet, so daß eine Prüfung des Summensatzes möglich ist:

Term	Å	g	$\bar{g}$
$6p\,^3P_2 = 2p_3$	8346	1,183	1,183
$6p\,^1D_2 = 2p_9$	9045	1,115	1,113
	9045	1,111	
$6p\,^3D_2 = 2p_6$	8952	1,402	1,402
		Summe =	3,698

Aus der relativen Lage der vier s-Terme läßt sich bekanntlich der Wert des Kopplungsparameters ableiten, und die g-Werte der beiden s-Terme mit $j = 1$, nämlich der Terme $s\,^3P_1$ und $s\,^1P_1$ lassen sich dann als Funktionen des Kopplungsparameters x' berechnen. Diese Funktionen sind in Fig. 8 dargestellt. Die beobachteten Punkte sind durch kleine Kreise bezeichnet.

Terrien und Dijkstra weisen auf die frappante Ähnlichkeit der g-Werte der von ihnen beobachteten 3 p^5-5 p-Argon-Konfiguration und der von mir beobachteten 4 p^5-5 p-Krypton-Konfiguration hin. Diese Ähnlich-

keit wird durch die schon besprochene Neuberechnung der alten Aufnahmen, sowie durch die neuen Beobachtungen, insbesondere der Aufspaltung des $4\,p^5\,5\,p\,{}^3S_1 = 2\,p_{10}$-Krypton-Terms noch verbessert. In Tabelle 6 sind die

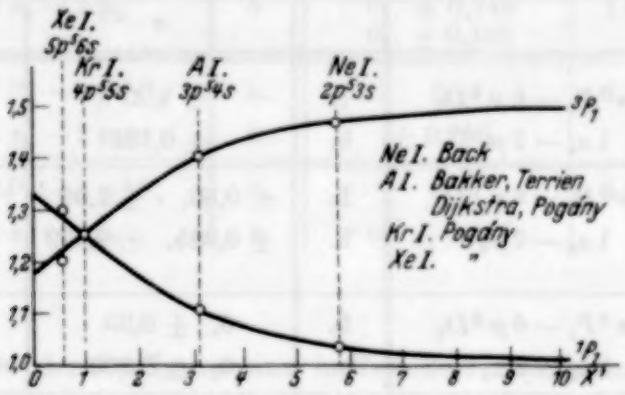


Fig. 8.

zu vergleichenden Werte zusammengestellt, sowie die g-Faktoren der $4\,p^5$-$6\,p$-Krypton-Terme und der $5\,p^5$-$6\,p$-Xenon-Terme, soweit letztere schon berechnet sind.

		$^3P_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$
Terrien, Dijkstra, Argon	$3\,p^5\,5\,p$	1,45	1,18	0,61	1,42	1,01	1,09	1,33	1,90
Pogány, Krypton . .	$4\,p^5\,5\,p$	1,425	1,163	0,619	1,40	1,028	1,116	1,33	1,891
" " . .	$4\,p^5\,6\,p$	1,384		0,635	1,406	1,046	1,110	1,33	1,820
" Xenon . .	$5\,p^5\,6\,p$		1,183		1,402	1,02	1,113		

Diese Zusammenstellung zeigt, daß beim Übergange von den 5 p-Termen zu den 6 p-Termen scheinbar ebenfalls keine größeren Veränderungen mehr in den g-Faktoren auftreten. Diese Tatsache zusammen mit der, daß das Überschneiden der g-Werte bei der Argon-Konfiguration $3\,p^5\,4\,p$ zu beobachten ist, scheint die gewählte Zuordnung der Russell-Saunders-Symbole im oben erörterten Sinne nahezulegen. Zu dieser Zuordnung bzw. zur obigen Zusammenstellung sei noch ergänzend folgendes bemerkt: Bei Krypton haben wir die Zuordnung

$$p_2 \to {}^3P_2,$$
$$p_3 \to {}^3P_1.$$

Bei Argon wurde der Term mit $j = 2$ als p_3 bezeichnet, man hat also

$$p_3 \to {}^3P_2,$$
$$p_2 \to {}^3P_1.$$

Eine ähnliche Vertauschung ist vorzunehmen, wenn man von der Kryptonzuordnung zur Xenonzuordnung übergeht, man hat statt

$$p_8 \to {}^1D_2,$$
$$p_9 \to {}^3D_3$$

bei Krypton, die Zuordnung

$$p_9 \to {}^1D_2,$$
$$p_8 \to {}^3D_3$$

bei Xenon.

Budapest, Physikalisches Institut der k. Ung. Universität für Technik und Wirtschaft, 12. Dezember 1934.

Ein Näherungsverfahren zur analytischen Berechnung von Wechselwirkungsenergien atomarer Systeme in der Thomas-Fermischen Theorie.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1934.)

Es wird ein Näherungsverfahren entwickelt, mit Hilfe dessen man die von W. Lenz und H. Jensen hergeleiteten Energieterme der Wechselwirkung von Atomen oder Ionen auf analytischem Wege, also ohne die sehr mühsamen numerischen Integrationen, berechnen kann. Die Näherungsformeln werden für RbBr und KCl geprüft, es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den numerisch berechneten Werten.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien elektronenreicher Atome oder Ionen ist man wegen mathematischer Schwierigkeiten auf Näherungsverfahren, und zwar fast ausschließlich auf statistische Methoden angewiesen. Eine solche Methode entwickelten W. Lenz und H. Jensen[1]) durch die approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung. Diese Methode wurde mehrfach zur Berechnung von Gitterproblemen mit Erfolg angewandt. Bei dem Lenz-Jensenschen Verfahren kann man mit Ausnahme zweier Integrale alle Energieterme der Wechselwirkungsenergie zweier Atome oder Ionen durch analytische Funktionen angeben, zwei Integrale dagegen muß man für jeden Kernabstand numerisch berechnen. Da man das eine Integral nur durch doppeltes Planimetrieren auswerten kann, führt dies zu äußerst mühsamen numerischen Rechnungen. Da man auf Grund der Lenz-Jensenschen approximativen Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung auf rein theoretischer Grundlage viele Molekül- und Kristallprobleme behandeln kann, wollen wir hier über ein Näherungsverfahren berichten, mit Hilfe dessen man die von Jensen angegebenen Energieterme der Wechselwirkungsenergie atomarer Systeme ohne die oben erwähnten numerischen Integrationen näherungsweise berechnen kann.

§ 1. Bezüglich der Lenz-Jensenschen Methode verweisen wir auf die Originalarbeit (l. c.) und geben hier nur die Resultate an, welche wir im folgenden benötigen. Lenz und Jensen gehen von der Thomas-Fermischen Gleichung zum entsprechenden Variationsproblem über, welches mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens gelöst wird. Für die

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda, S. 722.

Elektronendichte eines Atoms oder Ions $-\frac{\Delta\varphi(r)}{4\pi}$ macht Jensen folgenden Ansatz

$$\Delta\varphi(r) = \frac{N\varepsilon}{P_0\lambda^3}\,\frac{e^{-\sqrt{\frac{r}{\lambda}}}}{\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{3/2}}\left(1 + c_1\sqrt{\frac{r}{\lambda}}\right)^3. \tag{1}$$

N bedeutet die Zahl der Elektronen, r die Entfernung eines Punktes vom Kern, ε die Elementarladung; λ und c_1 sind Konstanten, die durch die Minimumsforderung der Energie festgelegt werden. P_0 ist ein Polynom von c_1.

Das Potential der Elektronenwolke eines Atoms oder Ions, φ erhält man nach Jensen folgendermaßen:

$$\varphi = -\frac{N\varepsilon}{r}(1 - g(r)) \quad \text{mit} \quad g(r) = e^{-\sqrt{\frac{r}{\lambda}}}\sum_{\mu=0}^{4} a_\mu\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{\mu/2}; \tag{2}$$

die Konstanten a_μ sind durch c_1 bestimmt.

Für das Potential des Kerns ψ hat man

$$\psi = \frac{Z\varepsilon}{r}; \tag{3}$$

Z bedeutet die Kernladungszahl.

Wir befassen uns im folgenden nur mit der Wechselwirkung zweier Atome oder Ionen, denn die Wechselwirkungsenergie komplizierterer atomarer Systeme (z. B. Kristalle) kann man meistens in guter Näherung mit Hilfe der Wechselwirkungsenergie zweier Atome oder Ionen herstellen. Die von der Ausdehnung der Elektronenwolken herrührenden Energieterme dieser Wechselwirkung sind nach Jensen folgende:

$$U_K = \frac{\varepsilon^2}{\delta}[Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)],$$

$$U_E = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} N_1 N_2\left[g_2(\delta) + \delta\int\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\varepsilon}\right],$$

$$U_F = \varkappa\varepsilon^{1/3} a_H\int\frac{d\tau}{4\pi}\{[\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}]\};$$

δ bedeutet den Kernabstand, $d\tau$ das Volumenelement, $\varkappa$ ist der Zahlenfaktor $\varkappa = \frac{3}{5}\left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{2/3}$. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Atome oder Ionen. Der Kürze halber sei

$$U_K + U_E + U_F = U_S.$$

Zur Berechnung der gesamten Wechselwirkungsenergie hat man in erster Näherung zu U_S bei neutralen Atomen noch die van der Waalssche, bei Ionen die Coulombsche Energie hinzuzufügen.

Die zwei Integrale, welche man nur numerisch auswerten kann, sind:

$$L = \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}]\},$$

$$J_1 = \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}.$$

§ 2. Wir befassen uns zunächst mit L. Bei genügend großem δ ($\delta \geqq 4a_H$) können wir L näherungsweise folgendermaßen bestimmen. Wir teilen den Raum mit Hilfe von zwei auf die Kernverbindungslinie senkrechten Ebenen in drei Teile V_1, V_2 und V_3. Die Einteilung des Raumes führen wir so durch, daß in V_1 $\Delta\varphi_1$ neben $\Delta\varphi_2$, in V_3 aber $\Delta\varphi_2$ neben $\Delta\varphi_1$ klein sei. V_2 ist das verhältnismäßig schmale mittlere Gebiet, in welchem $\Delta\varphi_1 \simeq \Delta\varphi_2$ ist[1]). Die vorliegenden Verhältnisse veranschaulicht Fig. 1.

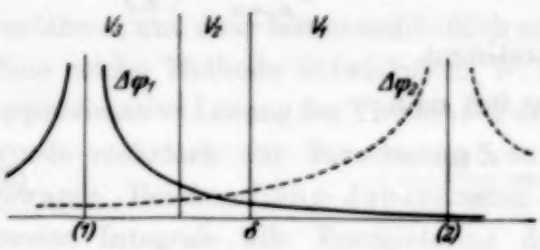


Fig. 1.

In V_1 kann man den Integranden in eine Reihe entwickeln. Wenn man sich mit dem ersten und zweiten Glied der Entwicklung begnügt und $(\Delta\varphi_1)^{5/3}$ als eine kleine Größe höherer Ordnung vernachlässigt, erhält man für L in V_1

$$L^{(V_1)} = \frac{5}{3} \int_{V_1} \frac{d\tau}{4\pi} \Delta\varphi_1(r_1) \left(\Delta\varphi_2(r_2)\right)^{2/3}.$$

Dies Integral kann man als ein Mittel von $\Delta\varphi_1$ nach $(\Delta\varphi_2)^{2/3}$ auffassen. Da der Integrand $\Delta\varphi_1 \cdot (\Delta\varphi_2)^{2/3}$ im Punkte (2) ein starkes Maximum aufweist, wollen wir diese Mittelung so bilden, daß wir den Wert von $\Delta\varphi_1(r_1)$ im Punkte (2) also $\Delta\varphi_1(\delta)$ mit $\int_{V_1} \frac{d\tau}{4\pi} (\Delta\varphi_2(r_2))^{2/3}$ multiplizieren. Da aber bei genügend großem δ nur ein kleiner Teil von $(\Delta\varphi_2)^{2/3}$ in die Gebiete V_2 und V_3 hinüberfällt, können wir das Integral $\int_{V_1} \frac{d\tau}{4\pi} (\Delta\varphi_2(r_2))^{2/3}$, statt nur

[1]) Für die Breite von V_2 nehmen wir etwa $^1/_5\,\delta$. In diesem Bereich ist die Relation $\Delta\varphi_1 \simeq \Delta\varphi_2$ für unsere Zwecke hinreichend erfüllt. Eine genauere Definition des Gebietes V_2 ist, wie wir sehen werden, nicht nötig.

auf das Gebiet V_1, auf den ganzen Raum ausdehnen. Also erhält man näherungsweise

$$L^{(V_1)} = \frac{5}{3} \Delta \varphi_1(\delta) \int_0^\infty (\Delta \varphi_2(r_2))^{2/3} r_2^2 \, \mathrm{d}r_2. \tag{4}$$

Durch ganz denselben Gedankengang erhält man für L im Gebiet V_3

$$L^{(V_3)} = \frac{5}{3} \Delta \varphi_2(\delta) \int_0^\infty (\Delta \varphi_1(r_1))^{2/3} r_1^2 \, \mathrm{d}r_1. \tag{5}$$

Die Integrale $\int_0^\infty (\Delta \varphi_i(r_i))^{2/3} r_i^2 \, \mathrm{d}r_i$ $(i = 1, 2)$, welche wir der Kürze halber mit D_i bezeichnen, kann man leicht berechnen. Wenn man nach Jensen $x = \sqrt{\frac{r}{\lambda}}$ als unabhängige Variable einführt, so erhält man mit Hilfe von (1)[1])

$$D_i = \int_0^\infty (\Delta \varphi_i(r_i))^{2/3} r_i^2 \, \mathrm{d}r_i = 2 \left[\frac{N^{2/3} \lambda}{P_0^{2/3}} \sum_{n=0}^{3} \left(\frac{3}{2}\right)^{n+4} \binom{2}{n} (n+3)! \, c_1^n \right]_i \varepsilon^{2/3}.$$

Im Gebiet V_2 kann man die Integration nicht auf diese Weise vereinfachen, hier bleibt also

$$L^{(V_2)} = \int_{V_2} \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2]^{5/3} - [(\Delta \varphi_1)^{5/3} + (\Delta \varphi_2)^{5/3}]\}. \tag{6}$$

Dies Integral werden wir mit Hilfe der Thomas-Fermischen Gleichung umformen, welche die Gestalt hat:

$$\Delta \varphi = \gamma (\psi + \varphi)^{3/2} = \gamma \chi^{3/2} \tag{7}$$

$$\text{wo } \chi = \psi + \varphi \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{\varepsilon^{1/2} a^{3/2}} \text{ ist.}$$

Die Gleichung gilt für neutrale Atome, während wir uns hier auch mit der Wechselwirkung von Ionen befassen wollen. Um auch Ionen in Betracht ziehen zu können, wollen wir folgende Näherung einführen. Die für positive und negative Ionen von Lenz und Jensen bestimmte Ladungsverteilung kann man näherungsweise als die Ladungsverteilung neutraler Atome auffassen, deren Ordnungszahl mit der Zahl der Elektronen des Ions identisch

[1]) Im Ausdruck von D_i setzten wir den Index i außerhalb der [ ]Klammer, denn es ist nicht zweckmäßig, die Konstanten λ, c_1 und P_0 mit dem Index i zu bezeichnen, weil dadurch die Analogie mit den Jensenschen Bezeichnungen verlorengehen würde.

ist. In dem für uns wichtigen mittleren Gebiet V_2 ($\delta \cong 2a_H$ bis $5\,a_H$) ist dies bei einwertigen Ionen in ziemlich guter Näherung der Fall. Bei höherwertigen Ionen wird die Annahme weniger gut zutreffen. Unsere Näherung können wir in mathematischer Form wie folgt ausdrücken. Sei $-\frac{\Delta\varphi}{4\pi}$ die Elektronendichte, $\psi+\varphi$ das Gesamtpotential eines $(Z-N)$-wertigen positiven oder negativen Ions, so gilt näherungsweise

$$\Delta\varphi = \gamma\left(\psi+\varphi-\frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r}\right)^{3/2} = \gamma\chi^{3/2}, \tag{8}$$

wo

$$\chi = \psi+\varphi-\frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r} = \frac{N\varepsilon\,g(r)}{r} \tag{9}$$

ist. Natürlich ist die obige Gleichung (7) in Gleichung (8) enthalten.

Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, daß die von Lenz und Jensen angegebene Elektronenverteilung keine exakte, sondern nur eine angenäherte Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist. Dies berücksichtigten wir weiter unten durch eine Korrektion.

Wir schreiben nun $L^{(V_2)}$ in folgender Form:

$$L^{(V_2)} = \int_{V_2}\frac{d\tau}{4\pi}\{[(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2)^{2/3}(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2)]-[(\Delta\varphi_1)^{2/3}\Delta\varphi_1+(\Delta\varphi_2)^{2/3}\Delta\varphi_2]\}. \tag{10}$$

Aus (8) folgt

$$(\Delta\varphi)^{2/3} = \gamma^{2/3}\chi.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und der Gleichung (8) erhält man aus (10)

$$L^{(V_2)} = \gamma^{2/3}\int_{V_2}\frac{d\tau}{4\pi}\{(\chi_1^{3/2}+\chi_2^{3/2})^{2/3}(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2)-(\chi_1\Delta\varphi_1+\chi_2\Delta\varphi_2)\}. \tag{11}$$

Das Gebiet V_2 ist dadurch ausgezeichnet, daß dort $\Delta\varphi_1 \cong \Delta\varphi_2$ und also nach (8) auch $\chi_1 \cong \chi_2$ ist. Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man (11) schreiben

$$L^{(V_2)} = \gamma^{2/3}(2^{5/3}-2)\int_{V_2}\frac{d\tau}{4\pi}\chi\,\Delta\varphi,$$

wo $\chi_1=\chi_2=\chi$ und $\Delta\varphi_1=\Delta\varphi_2=\Delta\varphi$ gesetzt wurde. Für $\chi\Delta\varphi$ sollte man nun etwa den algebraischen Mittelwert von $\chi_1\Delta\varphi_2$ und $\chi_2\Delta\varphi_1$, also $\frac{1}{2}(\chi_1\Delta\varphi_2+\chi_2\Delta\varphi_1)$ setzen. Statt dessen wollen wir, um $L^{(V_2)}$ auf eine mit J_1 analoge Form zu bringen, für $\chi\Delta\varphi$ den Wert $\chi_1\Delta\varphi_2$ wählen. Dies

bedeutet, wie man aus der Definition von V_2 sieht, nur eine geringe Ungenauigkeit. Also erhält man

$$L^{(V_2)} = \gamma^{2/3}(2^{5/3} - 2)\int_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi}\chi_1 \Delta\varphi_2. \tag{12}$$

Wie vorhin bemerkt, wird bei Lenz und Jensen die Thomas-Fermische Gleichung nur näherungsweise gelöst. Wir benutzten aber bei der Herleitung unserer Näherungsformel (12) diese Gleichung und begingen dadurch eine Ungenauigkeit. Diese Ungenauigkeit können wir einigermaßen korrigieren. Bei Lenz und Jensen ist für ein neutrales Atom in den äußeren Gebieten $\gamma\chi^{3/2}$ immer kleiner als $\Delta\varphi$. Wir wollen folgendermaßen einen durchschnittlichen Korrektionsfaktor ermitteln. Bei Thomas und Fermi ist

$$\int \frac{d\tau}{4\pi}\gamma\chi^{3/2} = Z\varepsilon.$$

Das von Lenz und Jensen bestimmte Gesamtpotential χ werden wir so normieren, daß diese Relation erfüllt sei. Den Normierungsfaktor n definieren wir durch die Gleichung

$$n\int \frac{d\tau}{4\pi}\gamma\chi^{3/2} = Z\varepsilon,$$

woraus für n folgt

$$n = 1{,}43.$$

Dieser Normierungsfaktor gilt eigentlich nur für neutrale Atome, wegen des vorhin gesagten können wir ihn aber auch für Ionen benutzen. Wenn man $L^{(V_2)}$ noch diesem Faktor entsprechend korrigiert, erhält man

$$L^{(V_2)} = n^{2/3}\gamma^{2/3}(2^{5/3} - 2)\int_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi}\chi_1 \Delta\varphi_2,$$

$$L = L^{(V_1)} + L^{(V_2)} + L^{(V_3)},$$

$$U_F = \frac{5}{3}\varkappa\varepsilon^{1/3}a_H[D_1\Delta\varphi_2(\delta) + D_2\Delta\varphi_1(\delta)] + 0{,}9N_1\varepsilon\int_{V_2}\frac{d\tau}{4\pi}\frac{g_1(r_1)}{r_1}\Delta\varphi_2(r_2). \tag{13}$$

§ 3. Für J_1 kann man auf ähnliche Weise einen Näherungsausdruck herleiten. Wir behalten dieselbe Einteilung des Raumes in drei Teile wie vorhin. Die Funktionen $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ und $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\varepsilon}$ kann man durch eine zu Fig. 1 ganz analoge Skizze veranschaulichen. In V_1 und V_3 kann man, da der Integrand $\frac{g_1(r_1)}{r_1}\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\varepsilon}$ sowohl im Punkte (1) wie in (2) ein starkes

Maximum aufweist, die Integration näherungsweise ganz analog wie vorhin durchführen. In V_1 werden wir $\frac{g_1(\delta)}{\delta}$ mit $\delta \int_{V_1} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}$ in V_3 $\frac{\Delta \varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon}$ mit $\delta \int_{V_3} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1}$ multiplizieren. Bei genügend großem δ kann man beide Integrale aus denselben Gründen wie vorhin auf den ganzen Raum ausdehnen. Also erhält man für J_1 in den Gebieten V_1 und V_3

$$J_1^{(V_1)} = \delta \int_{V_1} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} = \frac{g_1(\delta)}{\delta} \delta \int_0^\infty \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} r_2^2 \, dr_2 = g_1(\delta).$$

$$J_1^{(V_3)} = \delta \int_{V_3} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} = \delta \frac{\Delta \varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon} \int_0^\infty g_1(r_1) r_1 \, dr_1.$$

Das Integral $\int_0^\infty g_1(r_1) r_1 \, dr_1$, welches wir der Kürze halber mit G_1 bezeichnen, kann man leicht auswerten. Mit Hilfe von (2) und der Substitution $x = \sqrt{r/\lambda}$ erhält man

$$G_1 = \int_0^\infty g_1(r_1) r_1 \, dr_1 = 2 \left[\lambda^2 \sum_{\mu=0}^{4} (\mu+3)! \, a_\mu \right]_1.$$

In V_2 kann man die Integration nicht näherungsweise durchführen. Man erhält also für J_1 folgenden Näherungswert[1])

$$J_1 = J_1^{(V_1)} + J_1^{(V_2)} + J_1^{(V_3)} = g_1(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon} \delta \Delta \varphi_2(\delta) + \delta \int_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}.$$

Daraus folgt für U_E:

$$U_E = -N_1 N_2 \frac{\varepsilon^2}{\delta} \left[g_1(\delta) + g_2(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon} \delta \Delta \varphi_2(\delta) \right] - N_1 \varepsilon \int_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \Delta \varphi_2(r_2). \quad (14)$$

§ 4. Mit Hilfe von (13) und (14) erhält man für die Summe von U_E und U_F:

$$U_E + U_F = -N_1 N_2 \frac{\varepsilon^2}{\delta} \left[g_1(\delta) + g_2(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon} \delta \Delta \varphi_2(\delta) \right]$$
$$+ \frac{5}{3} \varkappa \varepsilon^{1/3} a_H \left[D_1 \Delta \varphi_2(\delta) + D_2 \Delta \varphi_1(\delta) \right] - 0{,}1 N_1 \varepsilon \int_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \Delta \varphi_2(r_2).$$

---

[1]) Ein ähnliches, aber weniger genaues Näherungsverfahren wurde vom Verfasser an einer anderen Stelle zur Abschätzung desselben Integrals benutzt. Siehe P. Gombás, ZS. f. Phys. **92**, 796, 1934.

Das Integral $0{,}1\, N_1 \varepsilon \int\limits_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \Delta\varphi_2(r_2)$ kann man vernachlässigen, denn dies ist im Verhältnis zur nebenstehenden Größe klein. Das ist leicht zu sehen, denn erstens ist das Gebiet V_2 gegen V_1 und V_3 klein, zweitens verkleinert der Faktor 0,1 das Integral erheblich. Das Integral $N_1 \varepsilon \int\limits_{V_2} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \Delta\varphi_2(r_2)$ beträgt etwa $^1/_5\, U_E$; wenn man noch den Faktor 0,1 hinzunimmt, findet man, daß das erwähnte letzte Glied in $U_E + U_F$ nur $\sim 2\%$ von U_E ausmacht. Man muß aber in Betracht ziehen, daß sich durch den positiven Energieterm U_F der Absolutwert von $U_E + U_F$ gegen U_E stark verringert, so daß der relative Fehler, der durch Vernachlässigung des erwähnten Integrals bei $U_E + U_F$ verursacht wird, auf $\sim 4\%$ ansteigt. Man gelangt somit zu folgender endgültigen Näherungsformel:

$$U_E + U_F = -N_1 N_2 \frac{\varepsilon^2}{\delta}\left[g_1(\delta) + g_2(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon}\delta\,\Delta\varphi_2(\delta)\right] + \tfrac{5}{3}\varkappa\,\varepsilon^{1/3} a_H [D_1\,\Delta\varphi_2(\delta) + D_2\,\Delta\varphi_1(\delta)]. \quad (15)$$

Wir können also nur für die Summe von U_E und U_F eine Näherungsformel angeben, für die einzelnen Energieterme aber nicht. Die Formeln (13) und (14) kann man nämlich für Rechnungen nicht gebrauchen, denn dazu müßte man das Gebiet V_2 exakt definieren, außerdem wäre man ja auch wieder auf das Planimetrieren angewiesen. In den meisten Fällen interessiert indessen die von der Ausdehnung der Elektronenwolken stammende Gesamtenergie U_S, für welche man — da man U_K auf analytischem Wege exakt bestimmen kann — mit Hilfe von (15) einen analytischen Näherungsausdruck erhält.

Es ist noch zu bemerken, daß man U_E auch in einer in den Indizes 1 und 2 symmetrischen Form angeben kann. Man hätte natürlich die Umformungen auch so durchführen können und wäre zu einer zu (15) analogen Formel gelangt. Es ist aber aus folgenden Gründen zweckmäßiger, die Umformungen in unsymmetrischer Form durchzuführen. Wenn man nämlich mit dem Index 1 das Kation, mit 2 das Anion bezeichnet, so ist das Integral $J_1 = \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\varepsilon}$ stets kleiner als $J_2 = \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_2(r_2)}{r_2} \frac{\Delta\varphi_1(r_1)}{N_1\varepsilon}$. Es ist also zweckmäßiger, J_1, also das Integral vom kleineren Wert, näherungsweise zu berechnen, da so der relative Fehler im Verhältnis zum ganzen Energieterm kleiner wird als bei einer

angenäherten Berechnung von J_2. Dies wäre aber, wenn man U_E in J_1 und J_2 symmetrisch angibt, nicht möglich.

Tabelle 1.

δ in a_H-Einheiten	$U_E + U_F$		U_S	
	Numerisch	Näherung	Numerisch	Näherung
4,0	− 0,558	− 0,540	+ 0,300	+ 0,318
5,0	− 0,160	− 0,160	+ 0,072	+ 0,072
7,0	− 0,016	− 0,017	+ 0,008	+ 0,007

Tabelle 2.

δ in a_H-Einheiten	$U_E + U_F$		U_S	
	Numerisch	Näherung	Numerisch	Näherung
4,0	− 0,405	− 0,373	+ 0,186	+ 0,218
4,5	− 0,225	− 0,221	+ 0,105	+ 0,109
5,0	− 0,126	− 0,124	+ 0,064	+ 0,066
5,5	− 0,075	− 0,075	+ 0,037	+ 0,037
6,0	− 0,050	− 0,049	+ 0,019	+ 0,020
6,5	− 0,032	− 0,031	+ 0,010	+ 0,011
7,0	− 0,020	− 0,019	+ 0,007	+ 0,008

§ 5. Um die Brauchbarkeit unseres Näherungsverfahrens zu zeigen, vergleichen wir die mit der Näherungsformel (15) berechneten Werte mit den durch numerische Integrationen für RbBr und KCl festgestellten Energietermen. Die Resultate sind für RbBr in Tabelle 1, für KCl in Tabelle 2 angegeben[1]). Alle Energieterme sind in ε^2/a_H-Einheiten ausgedrückt. Die nach dem Näherungsverfahren bestimmten Energieanteile haben denselben Gang wie die numerisch berechneten und weichen von diesen nur wenig ab. Größere Ungenauigkeit findet man nur bei $\delta = 4\,a_H$, also an der Grenze des Gültigkeitsbereiches unseres Verfahrens. Der bei größeren δ auftretende kleine Fehler ist in Hinsicht auf die Wechselwirkungsenergie bei polaren Molekeln und Ionenkristallen ziemlich unbedeutend. In diesen Fällen hat man nämlich bei Molekeln zu U_S, bei Kristallen vom Steinsalztypus zu $6\,U_S$ noch die Coulombsche Energie und die Polarisationsenergien der Systeme hinzuzufügen, welche einige Vielfache von U_S bzw. $6\,U_S$ ausmachen. Der Wert, durch den sich die Näherungswerte von U_S von den genauen numerisch berechneten Resultaten unterscheiden,

[1]) Die numerisch berechneten Energieterme für RbBr sind einer Tabelle von Jensen entnommen (l. c.), die numerischen Werte für KCl stammen teilweise aus einer früheren Arbeit von Th. Neugebauer und vom Verfasser, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934.

beträgt bei RbBr und KCl in dem für die Molekeln wichtigen Gebiete 0,003 bis 0,004 ε^2/a_H und in jenen Gebieten, welche für Kristalle von Wichtigkeit sind, 0,001 ε^2/a_H. Da die Dissoziationsenergie der einwertigen polaren Moleküle (Alkalihalogenidmoleküle) etwa $-0{,}20\ \varepsilon^2/a_H$, die Gitterenergie der einwertigen Ionenkristalle rund $-0{,}25\ \varepsilon^2/a_H$ ist, so sieht man, daß der durch unser Näherungsverfahren bedingte Fehler für die gesamte Dissoziationsenergie bzw. Gitterenergie nur 1 bis 3% ausmacht. Die Gitterkonstante wird durch unser Näherungsverfahren nur ganz unbedeutend beeinflußt.

Wir sind uns natürlich des ziemlich starken Näherungscharakters unseres Verfahrens bewußt. Da man aber für RbBr und KCl mit den numerisch berechneten Energietermen so gute Übereinstimmung erhält, kann man hoffen, daß diese Näherungsrechnung auch in anderen Fällen, hauptsächlich bei Molekül- und Kristallproblemen, Anwendung finden kann.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay möchte ich für die dauernde Förderung der Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Meinem Freunde Herrn Dr. Th. Neugebauer danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

Budapest, Institut f. theoretische Physik der Universität, Dezbr. 1934.

Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement.

Von **Heinrich Gude** in Eberswalde.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1934.)

Das in Betracht kommende Schrifttum wird angeführt und ergänzt. Dann erscheinen die einzelnen Teile der Gerätschaft und ihre Prüfung. Besonderes Augenmerk ist auf die Form der Spaltbilder gelegt. Darauf folgt die Verbesserung des Leissschen Spiegelspektrometers und die endgültige Aufstellung der Gerätschaft. Das Wadsworth-System wird graphisch in die Wellenzahlen/Sekunden-Kurve der geringsten Ablenkung eingerichtet. Die Küvetten befinden sich im einfarbigen Licht zwischen zwei Hohlspiegeln und werden mittels eines „richtbaren Halters für Vergleichsküvetten" ausgewechselt.

I. Über Angaben bezüglich des Gebrauches von Prismenspektrometern mit Wadsworth-System.

1. Über das Richten des Spektrometers. Wadsworth[1]) hat 1894 einen Planspiegel und ein Prisma derart auf ein Gestell gesetzt, daß der Schnittpunkt der Spiegelebene und der Halbierungslinie des Prismas im Drehpunkt des Gestelles liegen. Den Planspiegel bestrahlt er mit weißem Licht so, daß dieses durch das Prisma hindurchgespiegelt wird. Dreht man dann das Gestell, so gelangt nacheinander jede Wellenlänge des Spektrums in die gleiche Richtung. Für den Gebrauch richtet Wadsworth Eintritts- und Austrittsspiegel parallel und stellt dann die Planspiegelebene und die Basisebene des Prismas gleichlaufend. Das zweifachspiegelnde Richtprisma ersetzen Schaefer und Matossi[2]) später durch zwei starr miteinander verbundene ebene Spiegel.

2. Den Angaben obiger Verfasser *ist hinzuzufügen*: Das zweifach spiegelnde Prisma oder der Doppelspiegel wird so aufgestellt, daß eine spiegelnde Fläche sich genau dort befindet, wo der Planspiegel später stehen soll, und daß die zweite von Licht bestimmter Wellenlänge dort getroffen wird, wo die Halbierungslinie des Prismas — also die Senkrechte auf der Planspiegelebene im Drehpunkt des Systems — sich mit der geradlinigen Verlängerung des in das 60^0-Prisma eintretenden Lichtstrahles trifft. Damit für die Gradwerte der Gestelldrehung die Dispersionskurve für das Minimum der Ablenkung gilt, ist der Lichtstrahl so auf die Spiegelfläche zu richten, daß er mit ihr einen Winkel von ($\alpha_{546} - 30^0$) einschließt, wobei

---

[1]) L. O. Wadsworth, Phil. Mag. **38**, 337, 1894. — [2]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. 1930. S. 48.

unter α der Prismen-Ein- und -Ausfallswinkel für die Quecksilberlinie 546 mμ zu verstehen ist. Der Hersteller des Prismenspektrometers hat also für eine bestimmte Wellenlänge die Spiegelflächen dort zu kennzeichnen, wo sie bei richtiger Stellung der Teile des Gerätes getroffen werden müssen. (Falls der Eintrittsspiegel einen festen Ort hat, genügt eine Marke auf einer Spiegelfläche.)

3. Die Wellenzahl/Sekundenkurve für die geringste Ablenkung des Lichtes durch ein 60°-Quarzprisma errechnet man nach Schaefer und Matossi[1]), indem man nach ihrer Formel die Brechungsverhältnisse n_x ermittelt und dann die Ablenkung in Bogensekunden nach der Formel $\sin \alpha = n_x \cdot \sin 60^0$ bestimmt. Die beiden Verfasser empfehlen, die berechnete Kurve entsprechend den Sekundenwerten der Na-Linie 589,3 mμ oder der He-Linie 587,6 mμ zu beziffern.

4. Über das Einrichten des Prismas in die Stellung der geringsten Ablenkung schreibt Leiss[2]): „Nach Aufsetzen des Prismas stellt man dasselbe für die Na-Linie in das Minimum der Ablenkung, indem man diese mit einer Lupe im Austrittsspalt beobachtet". Der Verfasser verzichtet also auf den oben erwähnten Gleichlauf der Planspiegelebene und der Grundebene des Prismas und überträgt das Richtverfahren vom Linsenspektroskop auf das Spiegelspektrometer. Während dort der Prismentisch sich um einen Punkt in der Richtung des Lichtstrahles dreht und das Fernrohr um den gleichen Punkt nachgedreht wird, darf hier jedoch das Prisma entsprechend den Angaben von Wadsworth regelmäßig nur um den Schnittpunkt von Planspiegelebene und Halbierungsebene des Prismas gedreht werden. Versuch und Überlegung haben nun ergeben, daß beide Richtverfahren sich nicht vereinigen lassen.

5. Das Spaltbild soll möglichst *symmetrisch sein.* Dazu blenden Schaefer und Matossi[3]) das Strahlenbündel ab, bis die Lichtverteilung innerhalb der Linie von der Spaltweite unabhängig ist. Czerny[4]) und Mitarbeiter verringern den Astigmatismus der Linien, indem sie die Hohlspiegel derart anordnen, daß die Verzerrung der Lichtwelle durch den ersten Spiegel vom zweiten wieder aufgehoben wird. Das ist dann der Fall, wenn der Randstrahl, der vom Eintrittsspalt zum ersten Spiegel den kürzesten Weg zurücklegt, vom zweiten Spiegel zum Austrittsspalt den längsten Weg

---

[1]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. 1930. S. 44. — [2]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **39**, 465, 1926. — [3]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. 1930. S. 49. — [4]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **61**, 792; **63**, 590, 1930.

hat und umgekehrt. Autokollimation wirkt also besonders ungünstig, und es ist für Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Spiegel zu fordern, daß sich das Licht zwischen Ein- und Austrittsspalt kreuzt.

II. Die Untersuchung der Teile der Gerätschaft

1. Die einzelnen Geräte. Das Spiegelspektrometer der Firma Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz, gebaut 1932, ist mit einem Planspiegel und einem Quarzprisma von 60° ausgerüstet. Die Quarzquecksilberlampe für 180 Volt in Stabform hat Schott und Gen., Jena, geliefert. Zum Messen des zerlegten Lichtes dient ein Thermoelement der Firma Gebr. Müller, Berlin-Charlottenburg, mit 50 Ohm innerem Widerstand und ein Drehspulspiegelgalvanometer nach Zernike des Typs Zc der Firma Kipp u. Zonen, Delft-Holland[1]). Für die Absorptionsmessungen ist die Hg-Lampe durch eine stetige Lichtquelle zu ersetzen und zwischen Spektrometer und Thermoelement ein Halter mit zwei Vergleichsküvetten aufzustellen.

2. Zunächst bestimme ich *die Voltempfindlichkeit des Spiegelgalvanometers.* Dazu werden eine Reihe passender Spannungen an die Enden eines Widerstandes von 50 Ohm gelegt und diese mit den Klemmen des Zernike-Gerätes verbunden. Nachdem der magnetische Nebenschluß so eingestellt ist, daß der Spiegel weder pendelt noch kriecht, stellt sich der Ausschlag in 7 Sekunden ein. Zur Beruhigung des Ausschlages verlege ich die Zuleitungsdrähte in ein geerdetes Kupferrohr. Es entspricht einem Ausschlag von 1 mm in 1 m Skalenabstand eine Spannung von $8{,}1 \cdot 10^{-8}$ Volt.

3. Weiter ermittele ich aus der Halbbreite der Hg-Linie 546 mμ bei einem Ausschlag von 60 mm *die für das Müllersche Thermoelement günstigste Spaltbreite des Spiegelspektrometers* zu 0,1 mm. Der Halbbreite der Spektrallinie von 36″ entsprechen bei 805 mμ 11 mμ, bei 1225 20, bei 1850 19 und bei 2300 12.

4. Das Spiegelspektrometer soll nach der nach Schaefer und Matossi[2]) berechneten Wellenzahl/Sekunden-Kurve für die geringste Strahlenablenkung *gerichtet werden.* Nun hat aber der Hersteller sämtliche Einrichtungen in ein Gehäuse fest eingebaut. Daher ist es schwierig, die Grundfläche des Prismas genau gleichlaufend mit der Planspiegelebene zu stellen und einfarbiges Licht unter einem Winkel von $(120^0 - \alpha)$ auf den Planspiegel einfallen zu lassen. Ich ersinne also ein anderes Richtverfahren. Dabei

---

[1]) Geliefert von E. Leybolds Nachfolger, Köln. — [2]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. 1930. S. 44.

gehe ich von der Tatsache aus, daß der Abstand der Hg-Linien in der Wellenzahl/Sekunden-Kurve im Falle geringster Lichtstrahlablenkung die geringste Größe hat. Eine Übersichtsmessung ergibt, daß bei Vergrößerung des Winkels zwischen Planspiegel und Grundfläche des Prismas um 2,5° der Abstand der Hg-Linien um 1% und bei 8° um fast 4% steigt. Ich kann dazu die Linien 313,2, 365,5, 435,8, 546,1, 577,9, 1014, 1129 und 1367 mμ verwenden.

5. Besondere Sorgfalt lege ich auf *die gleichseitige Form der Lichtstärke/Sekunden-Kurven der* Hg-*Linien.* Es zeigt sich, daß Form und Lage der Linien sich mit der Hohlspiegelbestrahlung ändert und daß die infolge ungleichseitiger Bestrahlung vorhandene Abflachung dann zu einer durchschnittlichen Linienverlagerung von 12″ führt, wenn die Spaltweite auf die Hälfte verringert wird. Ich untersuche darauf die Abhängigkeit der Linienform von der Hohlspiegelanordnung im freien Aufbau. Eine starke Linienabflachung nach kurzen Wellen tritt dann ein, wenn der aus dem Spektrometer austretende Strahl dem eintretenden parallel ist. Kreuzen sich die Strahlen im Spektrometer, entsprechend dem Ratschlag Czernys[1]), ist nur eine geringe Abflachung nach langen Wellen zu beobachten. Zur Klärung dieses Mangels dienen Vergleiche von Spaltbildern bei einem Winkel von 31° am Austrittsspiegel und 23° am Eintrittsspiegel in einem Falle und bei Winkelgleichheit im anderen. Es besteht kein sichtbarer Unterschied, so daß die Schiefe schließlich darauf zurückgeführt wird, daß das Prismenlicht nicht parallel gerichtet ist.

III. Die Gerätschaft wird in Dienst gestellt.

1. Das Spiegelspektrometer erhält Ergänzungen. Der Austrittsspalt wird ebenso wie der seitliche Eintrittsspalt auf ein Rohr geschraubt, das in einem anderen am Gehäuse befestigten verschiebbar und klemmbar ist. Die Hohlspiegel versehe ich mit Richtschrauben[2]) und mit Blenden aus weißem Papier. Diese tragen in der Mitte ein Loch, damit der Lichtstrahl auf die Spiegelmitte gerichtet werden kann. Schließlich setze ich das Prisma in eine Fassung, durch die ein Stift von der Drehachse des Wadsworth-Systems aus ragt, so daß sich das Prisma um den Schnittpunkt seiner Halbierungslinie mit der Drehachse drehen läßt. Das Spiegelspektrometer ist mittels geknickter Winkeleisen auf einer Eisenplatte von 10 mm Dicke befestigt. Diese ist so groß, daß sie den optischen Schienen für sämtliche anderen Teile der Gerätschaft die nötige Unterstützung gibt.

---

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **61**, 792; **63**, 590, 1930. — [2]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl., S. 269, 1927.

2. Das Spiegelspektrometer wird gerichtet. Ich filtere mittels Schottschen Farbglases die Linie 546 mμ aus dem Licht der Stablampe vor dem Seitenspalt aus und gebe dem Eintrittsspalt vom Hohlspiegel solchen Abstand, daß den letzteren paralleles Licht verläßt. Dann richte ich die beiden Hohlspiegel und das Wadsworth-System, in dem Planspiegelfläche und Prismenbasisfläche nahezu parallel sind, derart, daß das grüne Licht durch den Austrittsspalt das Spiegelspektrometer verläßt. Nun nehme ich Lichtstärke/Sekunden-Kurven von einigen Hg-Linien auf und bilde die Differenz ihres Abstandes mit dem durch die Rechnung geforderten. Dann ändere ich mehrmals die Stellung des Wadsworth-Systems, indem ich das Prisma auf dem Tisch und den Tisch selbst drehe, richte die Spiegel nach und nehme von neuem Kurven auf, bis ich aus einer Kurve Linienabstand/Tischstellung die Stellung ablesen kann, für die der Linienabstand den kleinsten Wert hat. Auf diese richte ich das Gestell mit dem starren Planspiegel und schließlich das Prisma ein.

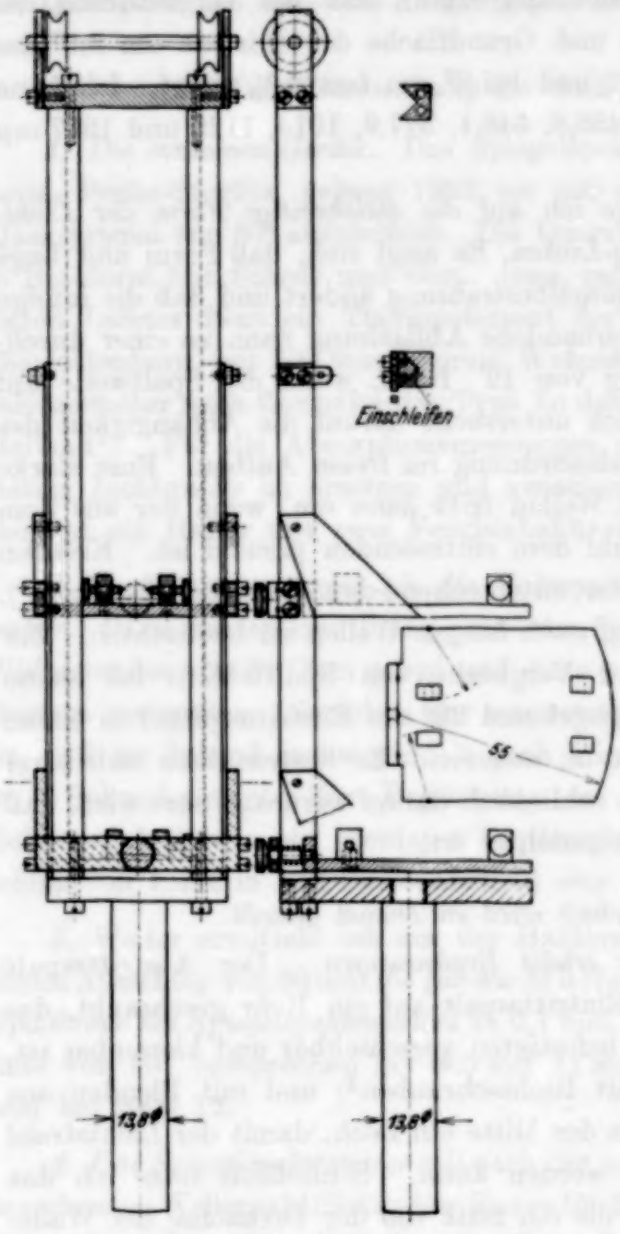


Fig. 1. Richtbarer Halter für Vergleichsküvetten.

3. Der richtbare Halter für Vergleichsküvetten. Um die Gerätschaft auch für Untersuchungen im Steinsalz- und Fluorit-Ultrarot verwenden zu können, müssen zum Sammeln des Lichtes Hohlspiegel verwendet

werden. Da ich bei verschiedener Länge der Küvetten mit parallelem Licht arbeiten muß, also diese zwischen zwei Hohlspiegel zu setzen habe, ist die von von Halban[1]) und von Pohl[2]) verwendete Küvettenbank geändert worden. Das Gleiten der Halterung in der Waagerechten habe ich in die Senkrechte verlegt und gleichzeitig den Halter richtbar gestaltet. So ist es möglich geworden, die Vergleiche der Lichtstärken und der Lagen im Spektrum erfahrungsgemäß richtig zu führen. Eine Abbildung der Ansichten mit Teilschnitten im Maßstabe 1:2,5 gibt die nähere Erläuterung zu diesem Gerät. Benutzt man die von der Firma Zeiss, Jena, gelieferten

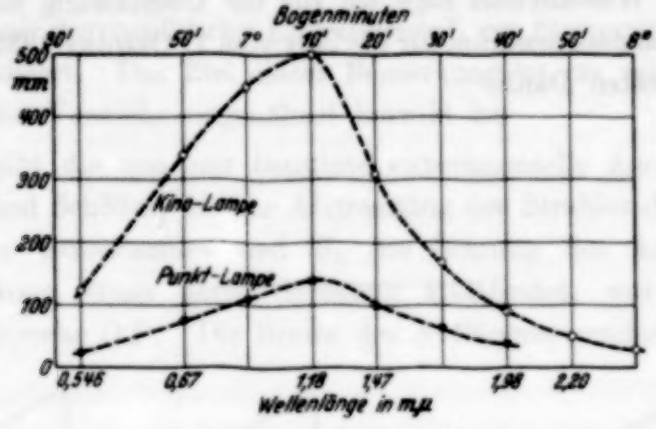


Fig. 2. Lichtquellenspektren.

Halter (Breite 4,6 cm) für Küvetten von 3 cm äußerem Durchmesser und 5 cm Länge, so läßt sich der Lichtwinkel an den Küvettenhohlspiegeln auf 15° herabsetzen.

4. Die Hg-*Richtlampe wird durch eine stetige Lichtquelle ersetzt.* Dabei muß die Ausleuchtung der Hohlspiegel und damit die Wellenlängenangabe des Spektrometers erhalten bleiben. Deshalb bilde ich die Stablampe mittels einer Sammellinse auf einem Schirm ab[3]), und dann tausche ich so, daß das Licht der stetigen Lichtquelle auf den gleichen Punkt gelangt.

5. Die Spektren einer 500 Watt-Kinolampe und einer 110 Watt-Punktlampe mit Glashüllen. Die Lampe steht 12,5 cm vor dem Eintrittsspalt, der 0,1 mm weit und 4 mm hoch ist. Die vier Hohlspiegel werden mit einer Lichtstärke von ungefähr $F:7$ benutzt. Während die Kinolampe ein Geflecht von ungefähr 1×1 cm² besitzt, hat die Leuchtfläche der Punktlampe

---

[1]) H. v. Halban, ZS. f. phys. Chem. **100**, 208, 1922; ZS. f. wiss. Photogr. **25**, 138, 1928. — [2]) R. W. Pohl, Naturwissensch. **15**, 433, 1927. — [3]) G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse, S. 18, 1933.

einen Durchmesser von 0,4 cm. Die abgebildeten Kurven (Fig. 2) geben in der Ordinate die Ausschläge in mm bei einem Abstand von 3,65 m zwischen dem Spiegel des Galvanometers und der Skale. Sie zeigen, daß für genauere Messungen oberhalb 2 μ in die Lampenhüllen ein Quarzfenster einzusetzen ist.

Die Arbeit ist im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau angefertigt worden. Für Anregung und Unterstützung danke ich Herrn Professor Dr. Suhrmann bestens. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für die Überlassung einiger Geräte und ein Forschungsstipendium für die Zeit vom 1. Oktober 1933 bis 30. September 1934 besten Dank.

Molekularstreuung in Gasen.

Von **L. F. Broadway** in Middlesex (England).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1934.)

Einige von Knauer erhobene Einwände gegen die Benutzung einer nicht zylindersymmetrischen Anordnung zur Messung der Molekularstreuung und deren Auswertung werden widerlegt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) hat Knauer die Interpretation einiger von mir durchgeführter Experimente[2]) zur Streuung von Molekularstrahlen kritisiert. Das Ziel dieser Bemerkung ist, zu zeigen, daß meine Auslegung der Versuche angenähert korrekt ist.

Fig. 1 gibt die von mir benutzte experimentelle Anordnung wieder. S_1 und S_2 sind Schlitze, die zur Abgrenzung des Strahles dienen, O ist das Zentrum des Streuraumes und S_3 die Öffnung des Auffängers. Die effektive Länge, längs deren Streuung stattfindet, war klein im Vergleich zur Strecke OP. Die Breite des Auffängers erscheint im Punkt O

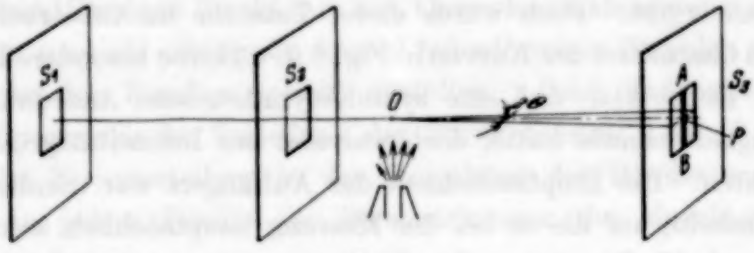


Fig. 1.

unter einem Winkel 2Θ. Die Bahn des Strahles ohne Streuung ist durch AB gegeben und liegt in der Ebene des Empfängerschlitzes. Betrachten wir Atome, die ohne Streuung am Punkt P ankommen würden. Diese werden, wenn Quecksilberdampf aus dem Streuofen herauskommt, in O um einen beliebigen Winkel gestreut. Wenn, was hier der Fall ist, die Breite des Auffängerschlitzes kleiner ist als dessen Höhe, so wird der Auffänger alle Atome, die in einem Winkel $\leqq \Theta$ abgelenkt werden, und dazu noch einen gewissen Bruchteil solcher Atome aufnehmen, die unter einem größeren Winkel gestreut werden. Der Anteil der Atome, die unter größeren Winkeln als Θ gestreut werden, nimmt mit zunehmendem Winkel schnell ab. Bei der angenäherten Behandlung wurde dieser Bruchteil vernachlässigt und

[1]) F. Knauer, ZS. f. Phys. **90**, 560, 1934. — [2]) L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 634, 1933.

angenommen, daß der Auffänger *alle* bis zum Winkel Θ abgelenkten Atome und *nur* diese aufnimmt. Hieraus folgt, daß man, wenn man die als Funktion von Θ vom Auffänger aufgenommene Anzahl der Atome nach Θ differenziert, die pro Winkeleinheit, nicht pro Einheit des Raumwinkels gestreute Anzahl der Atome erhält. Diese Funktion ist offenbar durch $f(\Theta) \sin \Theta$ gegeben.

Die Vernachlässigung der unter größeren Winkeln gestreuten Atome bewirkt einen gewissen Fehler in den in Fig. 4 meiner Arbeit gegebenen Kurven der Winkelverteilung. Diese Kurven sind jedoch nur als angenäherte Darstellung gedacht und es ist sicher, daß sie im wesentlichen die Streuverteilung richtig wiedergeben. Die experimentell gefundenen Maxima sind eine direkte Folge der Quantentheorie der Streuung harter Kugeln, die von Massey und Mohr[1]) angegeben wurde, und rühren nicht, wie Knauer vermutet, von der Ausdehnung des Kraftfeldes her. Ein solches Feld würde nur eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der stoßenden Atome bewirken, was tatsächlich beobachtet wurde. Es ist möglich, die Wirkungsquerschnitte aus der Lage der Maxima ungefähr abzuschätzen; dies wurde für Natrium und Kalium durchgeführt und führt innerhalb 20% zu dem Wert, der sich aus der Extrapolation von $I'(\Theta)/I_0$ auf den Winkel Null ergibt. Doch wurde dieser Tatsache in Anbetracht des angenäherten Charakters der Kurven in Fig. 4 (l. c.) keine besondere Bedeutung beigelegt. Es ist klar, daß eine zylindersymmetrische Anordnung höhere Meßgenauigkeit erlaubt hätte, doch war dies aus Intensitätsgründen nicht durchzuführen. Die Empfindlichkeit des Auffängers war nämlich bei den kleinen Winkeln, auf die es bei der Messung hauptsächlich ankam, nicht genügend und die Benutzung der Schlitze war für eine vorläufige Untersuchung ausreichend.

Schließlich möchte ich darauf hinweisen, daß die von Knauer benutzte Anordnung ebenfalls gewissen Einwänden unterliegt. Der Weg des Strahles im Streuraum ist bei ihm 0,83 cm und daher vergleichbar mit dem Abstand des Streuzentrums von der Auffängeröffnung (1,39 cm). Da die Ablenkung an jedem Punkte des Streuweges stattfinden kann, wird hierdurch eine beträchtliche Unsicherheit in der Definition des Streuwinkels bewirkt. Dies trifft insbesondere für die Kurven mit kleinem Streuwinkel in Fig. 3 und 4 seiner Arbeit zu.

Middlesex, E. M. I Laboratory, Hayes, 12. November 1934.

[1]) H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**. 434. 1933.

Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway[1]).

Von **Friedrich Knauer** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1934.)

In der von Broadway[2]) zur Auswertung seiner Messungen benutzten Gleichung muß der sin-Faktor fehlen. Die Verteilungen der Streuung um einen fadenförmigen und einen bandförmigen Molekularstrahl werden miteinander verglichen. Die Messungen von Broadway stehen mit der Theorie von Massey und Mohr nicht in Einklang. Bei meinen Messungen waren die Winkel ausreichend definiert.

In der Überlegung von Broadway ist der Fehler gemacht worden, daß sämtliche um mehr als den Winkel Θ (gemessen durch die halbe Breite des Auffängers) abgelenkten Moleküle vernachlässigt werden. Um das einzusehen, braucht man nur die Intensitätsverteilung der Streuung zu beiden Seiten des bandförmigen Molekularstrahles von Broadway zu betrachten und sie mit der Verteilung um einen fadenförmigen (linearen) Strahl zu vergleichen.

Einen bandförmigen Strahl mit den Querschnittsabmessungen a und b ($a < b$) kann man als eine große Anzahl fadenförmiger Strahlen auffassen, die zusammen den Bandquerschnitt ausfüllen. Jeder Fadenstrahl liefert eine zentralsymmetrische Verteilung der Streuintensität $f(\vartheta)$ (ϑ = Streuwinkel). Die Streuverteilung in der Umgebung des Bandes ergibt sich, wenn man in jedem Punkte die Streuwirkungen der einzelnen Fadenstrahlen summiert.

Würde man den Molekularstrahl auf einer senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung aufgestellten Ebene auffangen, so bekäme man als Bild 1. ein Rechteck $a \cdot b$ mit großer Intensität, das vom Rest des Primärstrahles erzeugt wird, und 2. in der Umgebung des Rechteckes eine Intensitätsverteilung, die durch die Streuung erzeugt wird. Im Gebiet der Streuung seitlich des Bandes laufen die Linien gleicher Intensität, sofern ihr Abstand vom Bande klein gegen b ist, im wesentlichen parallel zu b, bis nahe an die Enden von b. In diesem Bereich ist die Intensität nur eine Funktion des Abstandes vom Bande (der Abstand ist proportional dem Streuwinkel Θ) und kann beschrieben werden als $A \cdot \bar{f}(\Theta)$ (A eine Konstante). $\bar{f}(\Theta)$ ist ein Mittelwert der Streuung innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches von ϑ, und kann berechnet werden, wenn $f(\vartheta)$ für den Linearstrahl be-

[1]) L. F. Broadway, ZS. f. Phys. **93**, 395, 1935. — [2]) L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 634, 1933.

kannt ist. In Abständen vom Rechteck, die groß im Vergleich zu b sind, nähern sich die Linien gleicher Intensität der Kreisform, und $\bar{f}(\Theta)$ geht über in $f(\vartheta)$.

Broadway mißt mit seiner Anordnung nur die Moleküle, die in ein Rechteck $a' \cdot b'$ hineinfallen, wobei $b' < b$, und in b ein Teil des in der b-Richtung sehr ausgedehnten Halbschattens mitzurechnen ist, und wobei ferner $a < a' < b'$. Mit anderen Worten, der Auffänger schneidet aus der ganzen Intensitätsverteilung nur ein Stück heraus, in dem die Linien gleicher Intensität im wesentlichen parallel zu b verlaufen. Daher ist die vom Auffänger aufgefangene Menge, abgesehen vom Beitrag des Primärstrahles,

$$J(\Theta) = B \cdot 2 \int_0^{\Theta_0} \bar{f}(\Theta)\, \mathrm{d}\Theta$$

(B eine Konstante, $2\Theta_0$ der Winkel, unter dem die Breite des Auffängers vom Streuzentrum aus erscheint). Durch Differentiation der gemessenen Kurve nach Θ findet man $\bar{f}(\Theta)$.

Hiernach ist also folgendes festzustellen:

1. Der sin-Faktor ist bei der Auswertung der Broadwayschen Kurven nicht am Platze.

2. Die Fig. 4 auf S. 638 der Broadwayschen Arbeit gibt zunächst nur $\bar{f}(\Theta)$. Wieweit $f(\vartheta)$ damit übereinstimmt, bleibt noch offen.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Unterschied zwischen $\bar{f}(\Theta)$ und $f(\vartheta)$ zu bekommen, habe ich probeweise $\bar{f}(\Theta)$ für zwei einfache Funktionen $f(\vartheta)$ berechnet. Man findet $\bar{f}(\Theta)$ durch folgende Rechnung:

$$K \cdot \bar{f}(\Theta) = \int_0^{\pi/2} \frac{\vartheta \cdot f(\vartheta)}{\sqrt{\vartheta^2 - \Theta^2}}\, \mathrm{d}\vartheta$$

(K eine Konstante).

In Fig. 1 ist eine Streuverteilung zugrunde gelegt, die bei kleinen Streuwinkeln mit der Verteilung nach der Theorie von Massey und Mohr[1]) übereinstimmt. Sie ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Die ausgezogene Linie gibt $\bar{f}(\Theta)$. Die beiden Kurven weichen nicht wesentlich voneinander ab. Die Broadwaysche Kurve hat einen *ganz anderen Charakter*, sie ist also *keine Bestätigung* der Theorie von Massey und Mohr.

Eine zweite Rechnung wurde mit der in Fig. 2 als gestrichelte Linie gegebenen Verteilung gemacht. Die ausgezogene Linie ist wieder $\bar{f}(\Theta)$.

[1]) H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**. 434, 1933.

Das scharfe Maximum der Ausgangsfunktion ist nur schwach durchgekommen und ist in seiner Lage verschoben. Immerhin ist jetzt $\bar{f}(\Theta)$ der Broadwayschen Kurve schon ähnlicher. Das Maximum der Ausgangsfunktion müßte also noch schärfer sein, und damit würde der Unterschied gegen die Theorie noch größer werden.

In der von Broadway zum Anlaß seiner Bemerkung genommenen Fußnote meiner Arbeit[1]) hatte ich vermutet, daß der Unterschied zwischen Theorie und Experiment auf den Einfluß der Kraftfelder hindeute. Sicherlich

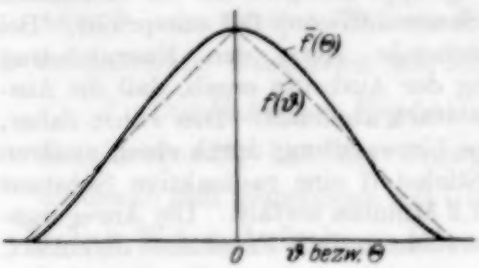


Fig. 1.

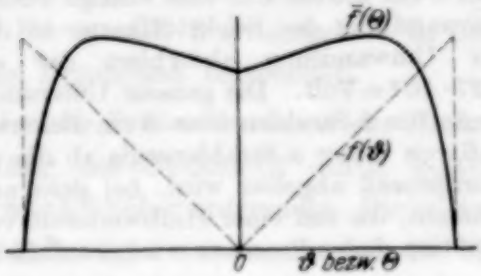


Fig. 2.

würde die Berücksichtigung der Kräfte die theoretische Verteilung etwas verändern. Doch kann man kaum glauben, daß die verhältnismäßig gering. fügigen Kräfte eine so starke Änderung der Verteilung zur Folge haben können. Zur Klärung der Frage scheinen weitere Experimente notwendig zu sein.

Zu der Behauptung von Broadway, daß auch bei meinen Versuchen die Streuwinkel nicht genügend definiert seien, habe ich folgendes zu sagen:

1. Die gefundene Abhängigkeit der Streuung von der Temperatur des Strahles, die nach der klassischen Theorie nicht zu erwarten ist, kann durch Mittelbildung über einen kleinen Winkelbereich nicht beeinflußt werden.

2. Die Abweichung der gemessenen Streuverteilung von der klassisch verlangten wird noch größer, wenn man die Mittelung über den aus den Apparatabmessungen sich ergebenden kleinen ϑ-Bereich schätzungsweise berücksichtigt.

Die Ergebnisse meiner Arbeit werden also nicht erschüttert, wenn man die experimentell nicht vermeidbare Mittelung berücksichtigt, sondern bleiben bestehen oder werden noch verschärft.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.

[1]) F. Knauer, ZS. f. Phys. **90**, 559, 1934.

Die Kernumwandlungen des Stickstoffs durch rasche α-Strahlen.

Von **O. Haxel** in Tübingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1934.)

Die Protonenemission des Stickstoffs wurde an einer 1 cm Luftäquivalent starken Stickstoffschicht untersucht. Dabei ergab sich, daß α-Strahlen mit Reichweiten von 4 bis 8,6 cm nur eine einzige Protonengruppe anregen, die der bekannten Umwandlung des Stickstoffkerns in das Sauerstoffisotop O^{17} entspricht. Bei der Umwandlung absorbiert der entstehende Kern den Energiebetrag $1{,}27 \cdot 10^6$ e-Volt. Die genaue Untersuchung der Ausbeute ergab, daß die Ausbeute für α-Strahlen über 6 cm Reichweite stark abnimmt. Dies rührt daher, daß von dieser α-Strahlenergie ab die obige Umwandlung durch einen anderen Kernprozeß abgelöst wird, bei dem aus Stickstoff eine radioaktive Substanz entsteht, die mit einer Halbwertszeit von 1,2 Minuten zerfällt. Die Anregungsfunktion dieses Prozesses wird ebenfalls untersucht und die Ergebnisse diskutiert.

1. Einleitung. Werden Stickstoffkerne mit α-Strahlen beschossen, so emittieren sie Protonen. Dieser Vorgang wird folgendem Kernprozeß zugeschrieben:

$$N_7^{14} + He_2^4 \rightarrow O_8^{17} + H_1^1. \qquad (1)$$

In allerjüngster Zeit wurde noch ein weiterer Umwandlungsprozeß des Stickstoffs gefunden[1]). Durch die Einwirkung der α-Strahlen kann unter Umständen aus Stickstoff eine radioaktive Substanz werden, die unter Ausstrahlung von positiven Elektronen und mit einer Halbwertszeit von etwa 1 Minute zerfällt. Curie und Joliot[2]) haben erstmalig eine solche künstliche Radioaktivität bei den Elementen Aluminium und Bor gefunden. Sie konnten zeigen, daß bei der Beschießung dieser Elemente mit α-Strahlen zuerst ein Neutron emittiert wird. Der dadurch entstehende Kern ist instabil und zerfällt nach einiger Zeit unter Abgabe eines Positrons. Mit größter Wahrscheinlichkeit wird es sich bei Stickstoff um einen analogen Fall handeln. Man kann daher die folgenden Kernprozesse annehmen:

$$\begin{array}{l} N_7^{14} + He_2^4 \rightarrow F_9^{17} + n_0^1, \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\quad O_8^{17} + e_1^0. \end{array} \qquad (2)$$

Bei beiden Prozessen entsteht als Endprodukt derselbe O_8^{17}-Kern. Im ersten Falle wird ein Proton emittiert, im zweiten Falle wird dieses in zwei Teilen, als Neutron und als Positron emittiert.

---

[1]) L. Wertenstein, Nature **133**, 564, 1934. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 254, 559, 1934.

Die Kernreaktion 1 ist, wie die folgende Arbeit zeigt, besonders einfach. Bei Beschießung mit homogenen α-Strahlen tritt nämlich nur eine einzige Protonengruppe auf, während alle übrigen Elemente, soweit sie untersucht sind, immer mehrere Gruppen emittieren. Aus diesem Grunde wurde gerade die Umwandlung des Stickstoffs in der folgenden Arbeit so eingehend wie möglich untersucht. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil werden die Versuche beschrieben, in denen die Reichweiten der bei der Reaktion 1 auftretenden Protonen untersucht werden. Im zweiten Teil wird die Protonenausbeute als Funktion der auslösenden α-Strahlen ermittelt. Im dritten Teil wird der Kernprozeß 2 untersucht. In der anschließenden Diskussion werden die Ergebnisse besprochen.

2. *Die bisherigen Ergebnisse über die Protonenemission des Stickstoffs.* Rutherford[1]) hat die Umwandlung des Stickstoffs durch α-Strahlen entdeckt und gemeinsam mit Chadwick[2]) näher untersucht. Die eindrucksvollen Wilson-Aufnahmen Blacketts[3]) zeigen uns anschaulich die Einzelheiten des Vorganges. Bothe und Fränz[4]), Chadwick, Constable und Pollard[5]), Pollard[6]), Steudel[7]) sowie Stegmann[8]) haben die Reichweiten der von Stickstoff emittierten Protonen gemessen. Als α-Strahlenquelle benutzten sie meist Polonium (4 cm Reichweite). Ordnet man der größten benutzten α-Strahlreichweite die größte beobachtete Protonenreichweite zu, so ergibt sich übereinstimmend aus allen Versuchen, daß der Stickstoffkern bei seiner Umwandlung in einen O^{17}-Kern etwa $1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt an Energie absorbiert. Aus den bisher besprochenen Messungen geht jedoch noch nicht hervor, ob außer dieser Umwandlung auch noch andere möglich sind, bei denen größere Energiebeträge absorbiert werden. In den beiden nächsten Abschnitten werden Versuche beschrieben, die diese Frage klären.

3. *Beschreibung der Versuchsanordnung.* Der Grundgedanke der Versuche war folgender: Eine dünne Schicht Stickstoff wird von α-Strahlen einheitlicher Geschwindigkeit durchsetzt. Die Reichweite der von dieser Schicht in einen bestimmten Winkelbereich emittierten Protonen wird untersucht. In Fig. 1 ist die benutzte Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Der Stickstoff wurde in Gasform untersucht. Als α-Strahlen-

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 538, 571, 581, 1919. — [2]) E. Rutherford u. J. Chadwick, ebenda **42**, 809, 1921; **44**, 417, 1922. — [3]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 349, 1925; Phys. ZS. **32**, 663, 1931; P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 325, 338, 1932. — [4]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928. — [5]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [6]) E. C. Pollard, ebenda **141**, 375, 1933. — [7]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1933. — [8]) H. Stegmann, Phys. ZS. **35**, 636, 1934.

quelle P diente der aktive Niederschlag der Thoremanation. Dieser sendet bekanntlich zwei Gruppen von α-Strahlen aus, deren Reichweiten 8,6 und 4,8 cm betragen. Dabei trifft auf je zwei α-Strahlen der Reichweite 8,6 cm ein Strahl der Reichweite 4,8 cm. Die Blende A blendet von den von P ausgehenden α-Strahlen ein kegelförmiges Strahlenbündel aus. Die Blende B nimmt den zentralen Teil dieses Strahlenbündels heraus, so daß sich in dem Raum zwischen den Blenden A und C ein hohlkegelförmiges Strahlenbündel befindet. Die Blende B besteht aus Blei, da sie nicht nur das α-Strahlenbündel begrenzen muß, sondern auch die vom Präparat ausgehenden natürlichen Protonen und den größten Teil der β-Strahlen vom Zähler fernzuhalten hat. Die in dem Raum zwischen den Blenden A und C durch den Zusammenstoß der α-Teilchen mit Stickstoffkernen entstehenden Protonen können zum Teil in den Zähler Z gelangen. Die Blende C, zusammen mit der Zähleröffnung sorgen jedoch dafür, daß nur solche Protonen in den Zähler gelangen, die in dem 1 cm langen, schraffierten Teil der α-Strahlenbahn erzeugt wurden. Der Winkel, den die Bahn solcher Protonen mit der Bahn der sie auslösenden α-Teilchen einschließt, liegt zwischen 22 und 70°. Die hier gewählte Anordnung hat den Vorteil, daß dünne Stickstoffschichten untersucht werden können, was für das Auffinden verschiedener Umwandlungsprozesse, d. h. verschiedener Protonengruppen, unbedingt erforderlich ist. Ferner können sich die aus dem Präparat stammenden natürlichen Protonen nicht bemerkbar machen. Zwischen dem Präparat P und der Blende A können Folien zur Absorption der α-Strahlen eingeschaltet werden. Die Anordnung der Blenden erlaubt es, dazu die leicht erhältlichen Aluminiumfolien zu nehmen, da die in denselben ausgelösten Atomtrümmer nicht in den Zähler gelangen können. Vor den Zähler Z können ebenfalls Absorptionsfolien gebracht werden, um die Reichweite der Protonen zu bestimmen.

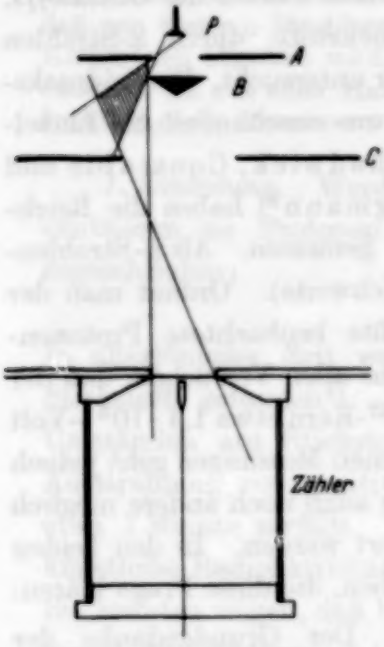


Fig. 1. Versuchsanordnung.

4. Bestimmung der Reichweite der Protonen. Bei dem ersten Versuch wurde festgestellt, wieviele Protonengruppen ein eng begrenztes Energieintervall der α-Strahlen zu erzeugen vermag. Mit anderen Worten: es sollte

untersucht werden, ob außer dem bereits bekannten Umwandlungsprozeß, bei dem die Energietönung $Q = -1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt ist, auch noch andere Prozesse möglich sind. Selbstverständlich wurden diese Versuche mit der größten zur Verfügung stehenden α-Strahlenergie unternommen, da nach den bisherigen Erfahrungen in diesem Falle die Reichweite der Protonen am größten ist, und somit am ehesten Aussicht besteht, etwaige kürzere Gruppen zu erfassen.

Die Reichweite der Protonen wurde durch Absorptionsmessungen bestimmt. Fig. 2 zeigt das Ergebnis. Auf der Ordinate ist die Zahl der pro Minute beobachteten Protonen, und auf der Abszisse die in den Weg der Protonen geschaltete Absorberdicke aufgetragen. Die Kurve zeigt mit aller Deutlichkeit, daß zwei Gruppen von Protonen vorhanden sind.

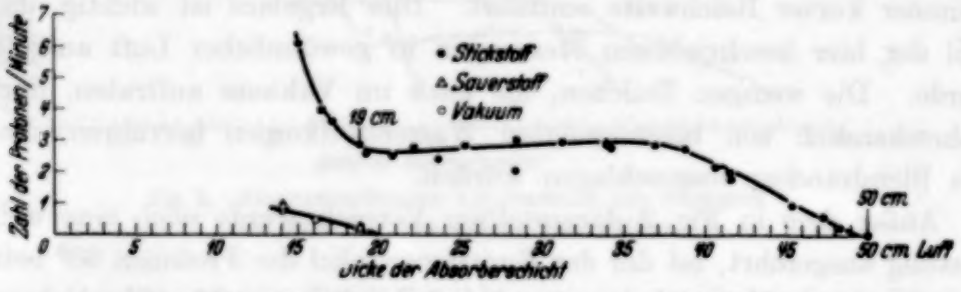


Fig. 2. Absorptionskurve der Protonen aus Stickstoff.

Die Reichweiten derselben sind 19 und 50 cm. Da das α-Strahlenpräparat zwei Gruppen von α-Strahlen aussendet, können zwei Energiebereiche der α-Strahlen für die Erzeugung der Protonengruppen verantwortlich gemacht werden. Es kommen dafür in Frage einerseits α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 6,8 und 7,8 cm, andererseits solche mit Reichweiten zwischen 3 und 4 cm. Die naheliegendste und, wie sich herausstellte, richtige Zuordnung von Protonengruppe und α-Strahlreichweite ist die, daß die Protonengruppe mit 19 cm Reichweite von α-Strahlen zwischen 3 und 4 cm Reichweite erzeugt wird, die 50 cm-Protonengruppe von α-Strahlen zwischen 6,8 und 7,8 cm Reichweite. Die bei dem Umwandlungsprozeß absorbierten Energien errechnen sich dann für die kürzere Gruppe zu $1{,}25 \cdot 10^6$ e-Volt und für die längere Gruppe zu $1{,}27 \cdot 10^6$ e-Volt. Beide Werte decken sich innerhalb der Meßfehlergrenze aufs beste und stimmen ebenso befriedigend mit dem von anderen Forschern mit anderen α-Strahlreichweiten gewonnenen Wert überein.

Man könnte gegen die angegebene Deutung der beiden Protonengruppen den Einwand erheben, daß die Protonenzahl in der 19 cm-Gruppe

zu hoch ist; denn das α-Strahlenpräparat emittiert ja doppelt soviel α-Strahlen der Reichweite 8,6 cm, wie α-Strahlen von 4,8 cm Reichweite. Trotzdem ist aber die Teilchenzahl der kürzeren Protonengruppe mindestens ebenso groß wie die der längeren. Man müßte also annehmen, daß α-Strahlen von nur 4 cm Reichweite auf einem bestimmten Wegstück doppelt soviel Kernumwandlungen hervorrufen können, wie α-Strahlen von 8 cm Reichweite. Wie die Versuche in Ziffer 5 zeigen werden, ist dies entgegen allen bisherigen Anschauungen tatsächlich der Fall.

In Fig. 2 ist außerdem noch eine Messung eingezeichnet, bei der die Apparatur statt mit Stickstoff mit Sauerstoff gefüllt wurde, und eine weitere Messung, bei der die Apparatur ausgepumpt war. In beiden Fällen ergibt sich dieselbe Zahl von Teilchen. Dies zeigt, daß Sauerstoff nicht zertrümmerbar ist und auch bei hohen α-Strahlenergien keine Atomtrümmer kurzer Reichweite emittiert. Dies Ergebnis ist wichtig, da ein Teil der hier beschriebenen Messungen in gewöhnlicher Luft ausgeführt wurde. Die wenigen Teilchen, die auch im Vakuum auftraten, dürften wahrscheinlich von beschleunigten Wasserstoffkernen herrühren, die an den Blendrändern losgeschlagen wurden.

Außer dem in Fig. 2 dargestellten Versuch wurde noch eine weitere Messung ausgeführt, bei der der Emissionswinkel der Protonen 60^0 betrug. Der absorbierte Energiebetrag ergab sich hierbei zu $1{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt. Die Versuchsgenauigkeit dieser letzten Messung erreicht jedoch nicht die des in Fig. 2 dargestellten Versuches. Da alle Versuche auf denselben Wert von Q, nämlich $-1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt führen, kann nur ein einziger Kernprozeß existieren: das α-Teilchen wird von dem Stickstoffkern eingefangen, ein Proton wird emittiert und der Kern absorbiert dabei den Energiebetrag Q. Andere Kernprozesse konnten nicht festgestellt werden.

In Widerspruch zu diesem Ergebnis stehen die Messungen von Stegmann (l. c.), der bei α-Strahlen zwischen 0 und 4 cm Reichweite drei energetisch verschiedene Prozesse mit den Energietönungen $Q_1 = -1{,}02 \cdot 10^6$ e-Volt, $Q_2 = -1{,}24 \cdot 10^6$ e-Volt und $Q_3 = -0{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt beobachtet. Die den Prozessen 1 und 3 entsprechenden Protonengruppen sind dabei Resonanzgruppen, d. h. nur ganz bestimmte α-Strahlreichweiten vermögen sie anzuregen. Nach den Erfahrungen bei Aluminium sollte man erwarten, daß diese Prozesse bei α-Strahlen über 4 cm Reichweite ebenfalls auftreten. Fig. 2 enthält jedoch keinerlei Anzeichen für die dann zu erwartenden Protonengruppen mit Reichweiten über 50 cm.

5. Bestimmung der Anregungsfunktion der Protonenemission. Mit der in Fig. 1 dargestellten Versuchsanordnung wurde die Zahl der emittierten

Protonen als Funktion der Reichweite der auslösenden α-Strahlen ermittelt. Dabei war vor allem zu beachten, daß die Reichweite der Protonen mit abnehmender Reichweite der α-Strahlen ebenfalls abnimmt. Um also die Auszählung der Protonen immer in derselben Entfernung vom Reichweitenende vorzunehmen, mußten je nach der Energie der α-Strahlen auch die Absorptionsfolien für die Protonen entsprechend gewählt werden. Zur Sicherung wurden in Wirklichkeit die Messungen nicht nur an einem Punkt vorgenommen, sondern jeweils ein beträchtliches Stück des horizontalen Teiles der Absorptionskurve festgelegt. Außerdem wurde mit demselben

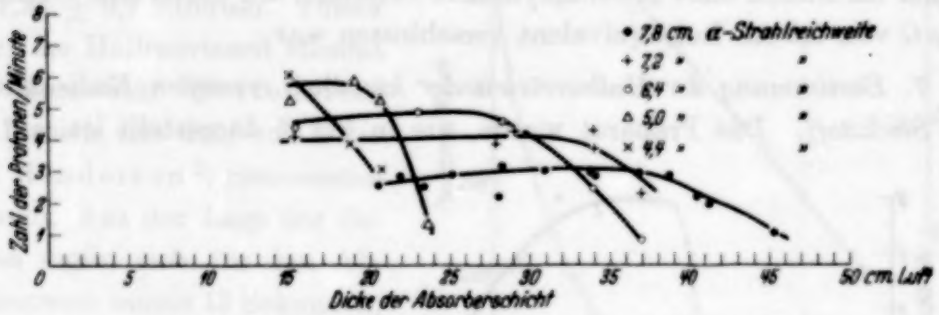


Fig. 3. Absorptionskurven der Protonen aus Stickstoff bei verschiedenen α-Strahlreichweiten.

Präparat jeweils noch ein Stück der Absorptionskurve bei voller α-Strahlreichweite aufgenommen. Diese Messung diente als Kontrolle, da kleine Änderungen in der Lage des Präparates die Geometrie und damit die Ausbeute merklich beeinflußten.

Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 3 dargestellt. Ebenso wie in Fig. 2 sind auf der Ordinate die Teilchenzahlen pro Minute, auf der Abszisse die Absorberdicken aufgetragen. Wie man ersieht, überschneiden sich die für verschiedene α-Strahlenergien gewonnenen Kurven. Dies rührt daher, daß mit abnehmender Reichweite der α-Strahlen die Reichweite der Protonen zwar abnimmt, die Ausbeute dagegen anwächst. In Fig. 4 sind die aus Fig. 3 entnommenen Ausbeuten als Funktion der α-Strahlreichweite aufgetragen. Die Reichweiteangaben beziehen sich dabei auf die Reichweite der α-Strahlen, die sie beim Eintritt in die untersuchte Stickstoffschicht besaßen. Fig. 4 stellt somit die Anregungsfunktion des Stickstoffs dar. Da die Ausbeuten an dünnen Schichten gewonnen wurden, sind die Ordinaten proportional der Zertrümmerungswahrscheinlichkeit bei der betreffenden α-Strahlreichweite. Der gestrichelte Teil der Kurve stellt die Anregungsfunktion für α-Strahlen unter 4 cm Reichweite dar, wie sie auf Grund der Messungen von Pollard (l. c.) zu erwarten ist. Die Gesamtkurve zeigt die

erstaunliche Tatsache, daß die Ausbeute an Protonen für α-Strahlen von 5 cm Reichweite wesentlich größer ist als für α-Strahlen von 8 cm Reichweite. In der Diskussion soll darauf näher eingegangen werden.

6. Anordnung zur Untersuchung der Positronenemission. Fig. 5 zeigt die Versuchsanordnung. Sie besteht im wesentlichen aus einem Zählrohr von 20 mm lichter Weite und 30 mm Länge. Der Mantel des Zählrohres besitzt eine kreisrunde Öffnung. Das Zählrohr arbeitet bei Atmosphärendruck, so daß die Öffnung nicht verschlossen werden mußte. Das α-Strahlenpräparat *P* bestand wiederum aus einem in Thoron aktivierten Nickelpilz. Es war im Innern eines Messingzylinders befestigt, der durch eine Glimmerfolie *G* von 0,9 cm Luftäquivalent verschlossen war.

7. Bestimmung der Halbwertszeit der künstlich erzeugten Radioaktivität aus Stickstoff. Das Präparat wurde, wie in Fig. 5 dargestellt ist, auf die

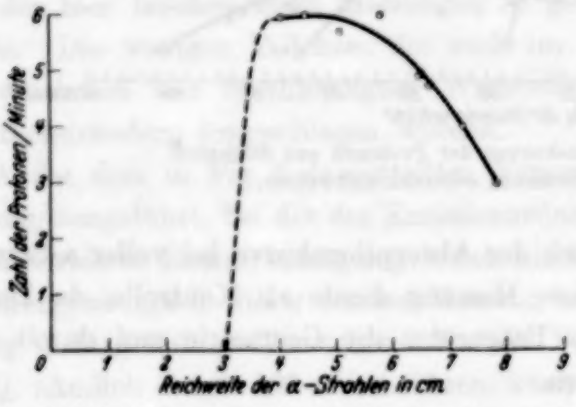


Fig. 4. Zahl der Kernumwandlungen in einer 1 cm starken Stickstoffschicht bei verschiedenen α-Strahlreichweiten.

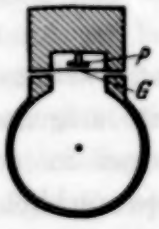


Fig. 5. Versuchsanordnung zur Zählung der Positronen.

Öffnung des Zählrohres gestellt und die Luft im Innern des Rohres 5 Minuten der Einwirkung der α-Strahlen ausgesetzt. Die Glimmerfolie vor dem Präparat schützte das Zählrohr vor radioaktiver Verseuchung. Sodann wurde die Spannung an das Zählrohr angelegt und mit der Zählung begonnen. Zwischen der Wegnahme des Präparates vom Zähler und zwischen dem Beginn der Messung verstrichen 15 Sekunden. Sodann wurde die Zahl der registrierten Teilchen an einem automatischen Addierwerk alle 15 Sekunden abgelesen. Eine solche Messung wurde viermal wiederholt, so daß die Gesamtmeßzeit für jedes Intervall 1 Minute betrug. Die Kurve in Fig. 6 zeigt das Ergebnis einer solchen Meßreihe. Die α-Strahlen hatten dabei beim Eintritt in das Zählrohr eine Reichweite von 7,5 cm, es kamen somit α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 5,5 und 7,5 cm zur Wirkung. Auf der Ordinate sind die Positronenzahlen pro Minute, auf der Abszisse

ist die Zeit aufgetragen. Der Nulleffekt, der etwa 30 Teilchen pro Minute betrug, ist bereits abgezogen.

Ferner sind in Fig. 6 noch die Logarithmen der Ordinatenwerte als Kreuze eingetragen. Durch diese Kreuze läßt sich zwanglos eine Gerade legen. Hieraus folgt, daß der Abfall des Radiofluors nach einem reinen Exponentialgesetz erfolgt. Aus der Neigung der Geraden entnimmt man für die Zerfallskonstante den Wert $9{,}33 \cdot 10^{-3}$. Die Halbwertszeit ergibt sich zu $1{,}25 \pm 0{,}1$ Minuten. Dieser Wert der Halbwertszeit stimmt mit dem von Wertenstein (l. c.) sowie mit dem von Ellis und Henderson [1]) gemessenen überein. Aus der Lage der Geraden ergibt sich für den Abszissenwert minus 15 Sekunden, die Zahl der in der Minute emittierten Positronen im Augenblick der Wegnahme des Präparates zu 603. Die Präparatstärke betrug im vorliegenden Falle 3,3 mg Radiumäquivalent.

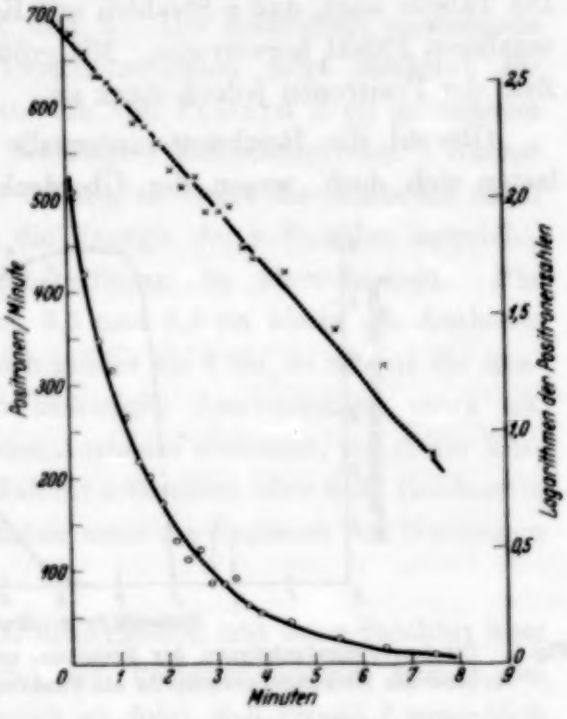


Fig. 6. Abfall des Radiofluors.

8. Zahl der Positronen in Abhängigkeit von der Reichweite der α-Strahlen. Durch Einschalten von Glimmerfolien zwischen Präparat und Zähler wurde die Reichweite der α-Strahlen variiert und die Positronenzahlen für die verschiedenen α-Strahlenintervalle ermittelt. Tabelle 1 gibt die Meßergebnisse wieder. In Spalte 1 sind die α-Strahlenintervalle, die zur Wirkung

Tabelle 1. Zahl der Positronen bei verschiedenen Reichweiten der anregenden α-Strahlen.

α-Strahlenintervall	Zahl der Positronen in der Minute	Halbwertszeit
5,5 — 7,5 cm	603	1,23 ± 0,1 Min.
4,55 — 6,55	295	1,05 ± 0,1
3,9 — 5,9	87	1,07 ± 0,15
3,0 — 5,0	0	

[1]) C. D. Ellis u. W. S. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 206, 1934.

kamen, zu finden. Spalte 2 gibt die Positronenzahlen im Augenblick der Wegnahme des Präparates wieder. Die nötigen Korrekturen für den Abfall des Präparates und das begrenzte Auflösungsvermögen der Registrieranordnung sind angebracht. In Spalte 3 sind schließlich noch die Halbwertszeiten, die sich aus den einzelnen Meßreihen ergeben haben, eingetragen. Die Tabelle zeigt, daß α-Strahlen mit Reichweiten unter 5 cm keinen nachweisbaren Effekt hervorrufen. Mit größer werdender Reichweite steigt die Zahl der Positronen jedoch stark an.

Obwohl die Reichweitenintervalle der α-Strahlen 2 cm breit sind, lassen sich doch, wegen der Überdeckung der Intervalle, die mittleren

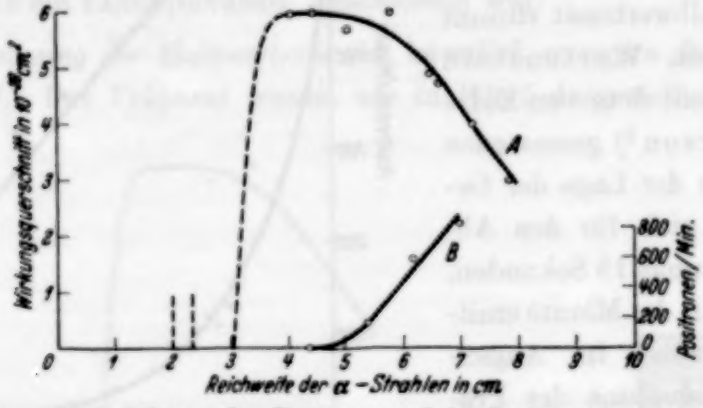


Fig. 7. Die Anregungsfunktionen der Protonen- und der Positronenemission des Stickstoffs. Es sind die Wirkungsquerschnitte als Funktion der α-Strahlreichweite aufgetragen.

Teilchenzahlen, die man bei etwa 1 cm breiten Intervallen erhalten würde, errechnen. Die so erhaltenen Werte sind in Fig. 7 als Kurve *B* eingetragen. Jeder Kurvenpunkt liegt im Mittelpunkt eines α-Strahlenintervalls von 1 cm Breite. Auf der rechten Seite des Figurenrandes können die Teilchenzahlen abgelesen werden, auf der linken Seite die Wirkungsquerschnitte, wie sie sich aus der Geometrie und den Teilchenzahlen errechnen. Zum Vergleich ist als Kurve *A* noch die Anregungsfunktion der Protonenemission eingetragen.

9. Diskussion der Versuchsergebnisse. Der Versuch in Ziffer 4 zeigt mit aller Deutlichkeit, daß α-Strahlen einheitlicher Energie in Stickstoff nur eine Protonengruppe auslösen. Jede Umwandlung, die unter Emission eines Protons vor sich geht, führt daher zu ein und demselben Sauerstoffkern, dessen Massendefekt um $1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt geringer ist als der des ursprünglichen Stickstoffs. Stickstoff steht damit im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Elementen, bei denen immer mehrere Protonengruppen aufgefunden wurden. Während daher im allgemeinen der neu entstandene

Kern sich in einem angeregten Zustande befindet, fehlen bei dem O^{17}-Kern solche Anregungsmöglichkeiten. Dies zwingt zu der Annahme, daß auch bei der Umwandlung 2, welche über Radiofluor geht, der O^{17}-Kern ebenfalls in einem nicht angeregten Zustande entsteht.

Wir vergleichen nun die in Fig. 7 dargestellten Anregungsfunktionen der beiden Umwandlungsprozesse 1 und 2. Der gestrichelt gezeichnete Teil der Anregungsfunktion der Protonenemission zeigt zunächst für α-Strahlen von etwa 2 cm Reichweite ein von Pollard (l. c.) gefundenes und später von Stegmann (l. c.) bestätigtes Resonanzniveau. Wächst die Reichweite der α-Strahlen über 3,3 cm, so steigt die Ausbeute rasch bis zum Maximalwert an, da jetzt die Energie der α-Strahlen ausreicht, um die Potentialschwelle des Stickstoffkerns zu überschreiten. Für α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 3,5 und 5,5 cm bleibt die Ausbeute konstant. Wird die Reichweite jedoch größer als 6 cm, so nimmt die Ausbeute an Protonen entgegen allen bisherigen Anschauungen stark ab. Im selben Maße aber, wie die Protonenausbeute abnimmt, steigt die Ausbeute an Positronen an. Dies zeigt, daß für α-Strahlen über 6 cm Reichweite an die Stelle der Protonenemission immer mehr die Emission von Neutronen und Positronen tritt.

Aus der Tatsache, daß die Positronenemission erst bei α-Strahlen über 5,5 cm Reichweite auftritt, während die Protonenemission bereits bei α-Strahlen von 2 cm Reichweite möglich ist, folgt, daß Prozeß 2 wesentlich mehr Energieaufwand erfordert als Prozeß 1. Im Falle von Prozeß 1 absorbiert der entstehende O^{17}-Kern $1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt. Die überschüssige Energie des α-Teilchens findet sich als kinetische Energie des Protons wieder. Da beim Prozeß 2 ein identischer Sauerstoffkern entsteht, muß in diesem Falle die überschüssige Energie ($E_\alpha - 1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt) als Energie des Neutrons und des Positrons, sowie als Trennungsarbeit von Neutron und Positron zutage treten. Die Energie des Neutrons, des Positrons und die Trennungsarbeit ergeben zusammen $E_\alpha - 1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt.

Zieht man einen Vergleich mit Aluminium und Bor, so überrascht zunächst, daß bei diesen Elementen bereits bei α-Strahlen unter 4 cm Reichweite der Prozeß 2 einsetzt. Es ist aber beispielsweise für Aluminium die Energiebilanz in folgender Weise anzusetzen: Bei der Umwandlung des Al in Si durch einen Prozeß 1 wird der Energiebetrag von $2 \cdot 10^6$ e-Volt frei. Diese Energie sowie die Energie des α-Teilchens übernimmt das Proton. Da bei Prozeß 2 voraussichtlich derselbe Si-Kern entsteht, muß in diesem Falle wieder die Gesamtenergie ($E_\alpha + 2 \cdot 10^6$ e-Volt) sich auf Neutron,

Positron und Trennungsarbeit verteilen. Vergleicht man für die beiden Fälle Stickstoff und Aluminium die für den Prozeß 2 erforderlichen Energien, nämlich:

Stickstoff: $E_\alpha - 1{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt und

Aluminium: $E_\alpha + 2 \cdot 10^6$ e-Volt,

so ersieht man, daß in Übereinstimmung mit dem Experiment bei Aluminium die Energie des α-Teilchens um etwa $3{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt kleiner sein darf als bei Stickstoff, da in beiden Fällen die Neutronen und Positronen ungefähr dieselben Energien besitzen. Es ist nunmehr eine wichtige Aufgabe, festzustellen, welcher Anteil des zur Verfügung stehenden Energiebetrages auf die kinetische Energie von Neutron und Positron bzw. auf die Trennungsarbeit entfällt. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Geiger danke ich für sein Interesse und seine vielseitige Hilfe bei der Ausführung der Arbeit. Die benutzten Präparate sowie ein Teil der Apparate stammen aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften, die Herrn Prof. Geiger zur Verfügung gestellt wurden.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Über eine neuartige lichtelektrische Apparatur speziell zur Untersuchung von Lichtzählern.

Von **Karl Hans Reiss** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1934.)

Apparatur zur Herstellung monochromatischen Lichtes im Wellenbereich 300 bis 500 mμ mit bekannter beliebig kleiner Intensität. Messungen der Quantenausbeute von Lichtzählrohren mit definierter Kathodenschicht in der Nähe der langwelligen Grenze des Kathodenmetalls (Cd).

Bei lichtelektrischen Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet liegt ein großer Teil der experimentellen Schwierigkeiten in der Messung der Intensität des monochromatischen Lichtes. Die gebräuchlichen Thermoelemente haben den Nachteil einer verhältnismäßig kleinen Auffangfläche. Es ist deshalb immer schwierig, einen Monochromatoraustrittsspalt darauf einwandfrei abzubilden. Außerdem ist die Auffangfläche meist nicht gleichmäßig empfindlich, so daß eine ungleichmäßige Strahlung unter Umständen falsch gemessen wird. Neuere Untersuchungen bevorzugen deswegen statt des Thermoelementes eine einmal ausgeeichte Vergleichsphotozelle. Ein weiterer Nachteil ist das erforderliche hochempfindliche Galvanometer.

Diese Mängel sollten bei einer, speziell für Messungen an Lichtzählern entworfenen Apparatur vermieden werden. Fig. 1a zeigt die Anordnung. Der Austrittsspalt eines lichtstarken Doppelmonochromators von Leiss (Spiegeloptik) wird mittels des drehbaren Hochheimschen Hohlspiegels H ($f = 10$ cm, $d = 10$ cm, Spezialanfertigung von Leiss) entweder auf den Spalt eines selbstgebauten Bolometers oder einen gleichwertigen vor dem Versuchsgerät im Verhältnis 2 : 1 abgebildet. Das Bolometer (Fig. 1b) besteht aus einem Silberscheibchen von etwa 2 μ Dicke, das an zwei Platinbändchen von 0,5 μ Dicke hängt[1]). Es wird hergestellt durch Auswalzen und geeignetes Abätzen eines Wollaston-Drahtes (Dicke der Platinseele 15 μ). Die dem Spalt abgekehrte Seite des Silberscheibchens ist mit kolloidaler Kohlelösung (Hydrocollag) geschwärzt. Der Spalt wird durch eine 1 mm dicke Quarzglasplatte hindurch mittels eines kleinen Hochheim-Hohl-

[1]) Diese Formgebung erweist sich nach der neuen Theorie der Strahlungsempfänger von J. Fischer (Ann. d. Phys. **15**, 863, 1932) als günstig.

spiegels S, der sich hinter dem Bolometerscheibchen befindet, auf dessen schwarze Seite im Verhältnis 2 : 1 abgebildet. Der Spiegel S ist ebenso wie der Spalt justierbar angebracht. Eine zentrale Bohrung von 1,5 mm Durchmesser ermöglicht die Kontrolle der Justierung von rückwärts. Diese läßt sich außerdem noch bequem dadurch kontrollieren, daß man den Bolometerausschlag bei konstanter Bestrahlung, z. B. mit einer Glühlampe, als Funktion der Öffnung des (symmetrischen) Spaltes aufnimmt. Fig. 2 zeigt, daß bis 0,5 mm Spaltbreite sicher Proportionalität besteht, so

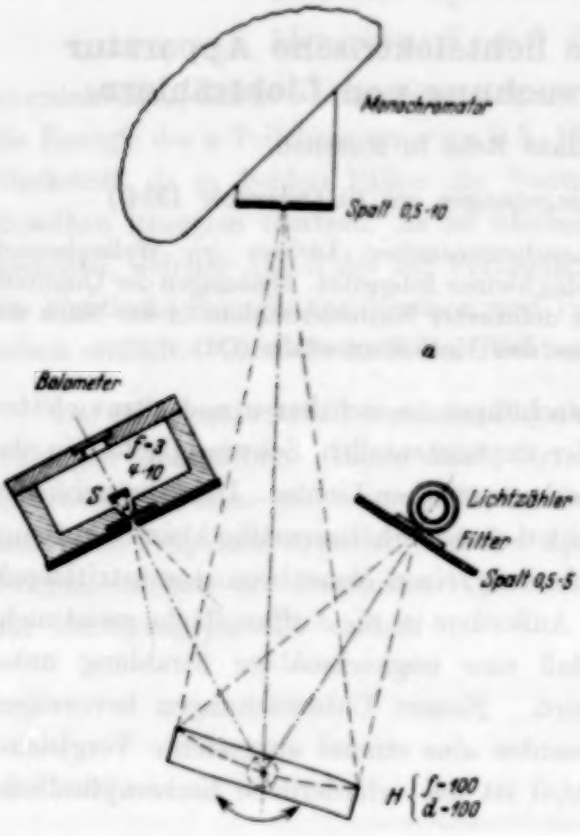


Fig. 1a.

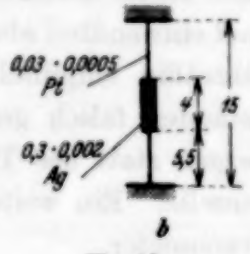


Fig. 1b.

Optik und Bolometer. Maße in mm.

daß also bei einer Spalthöhe von 5 mm eine gleichmäßig empfindliche Fläche von $0{,}5 \times 5 = 2{,}5$ mm^2 als Strahlungsempfänger zur Verfügung steht. Das Bolometer wurde in einen dickwandigen Kupferblock eingekittet und wird bei Gebrauch mittels eines Tombakschlauches an die ohnehin meist erforderliche Hochvakuumapparatur angeschlossen. Im selben Kupferblock befindet sich noch ein zweiter möglichst gleicher Bolometerzweig zur Kompensation. Als empfindlichste Schaltung ergeben genauere Überlegungen abweichend von älteren Angaben die in Fig. 3 dargestellte, mit den Bedingungen $A \doteq R$, $R \ll r$; a und r sind dabei die stromempfindlichen Zweige[1]). S ist ein niederohmiger Spannungsteiler. Die Eichung des eben beschriebenen Bolometers ergab bei der optimalen Strombelastung von etwa 5 mA bei

[1]) Den Rechnungen liegt die Brückentheorie von J. Fischer, Elektrot. u. Maschinenb. 1930, S. 1060 zugrunde.

Verwendung des Schleifengalvanometers (Zeiss) eine Empfindlichkeit von $6{,}56 \cdot 10^{-8}$ cal/sec Skt. Die stärkeren Linien einer normal belasteten Quarzlampe konnten mit einer relativen Genauigkeit von 2 bis 3% gemessen werden. Die Handhabung ist dank des Schleifengalvanometers verhältnismäßig einfach. Langsame Nullpunktswanderungen spielen wegen der kurzen Einstellzeit keine Rolle.

Fig. 2. Bolometerausschlag als Funktion der Spaltbreite bei konstanter Bestrahlung.

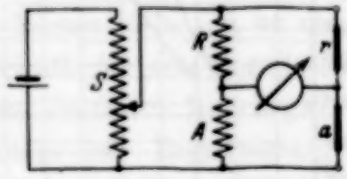


Fig. 3. Schaltung des Bolometers.

Zur Eichung von Lichtzählern ist eine sehr starke Schwächung des monochromatischen Lichtes notwendig. Für die vorliegende Untersuchung wurde diese mit Glasfiltern (Schott N G 2) durchgeführt, die aber nur bis etwa 300 mμ durchsichtig sind. Licht mit kürzerer Wellenlänge läßt sich mit Cellophanfiltern oder mit Hilfe des Quarzreflektors von K. W. Haußer und K. H. Kreuchen[1]) definiert schwächen. Durch sorgfältigste Lichtdichtung muß kurzwelliges Streulicht vom Zählrohr ferngehalten werden. Streulicht *im* Monochromator kann man wenigstens zum Teil dadurch eliminieren, daß man jeweils Differenzmessungen gegen eine Monochromatoreinstellung „neben die Linie" ausführt.

Als Anwendungsbeispiel dieser Methodik seien Messungen der „Quantenausbeute" (Anzahl Lichtquanten pro Entladungsstoß) von definiert hergestellten Cd-Lichtzählern in der Nähe der langwelligen Grenze angegeben. Auf ein in destilliertem Wasser ausgekochtes Glasrohr von 7 cm Länge und 1,8 cm lichter Weite wurde im Hochvakuum ein Cadmiumspiegel innen aufgedampft. Eine seitliche Öffnung diente zum Lichteinlaß.

Durch magnetische Bewegung mittels zweier von außen übergeschobener Eisenblechringe wurde dieser Zylinder im Hochvakuum mit einem 0,5 mm dicken Wolframdraht als Anode zu einem Zählrohr zusammengebaut. Ein in der Flamme eingeklebter Platinstreifen vermittelte den Anschluß der

[1]) K. W. Haußer u. K. H. Kreuchen, ZS. f. techn. Phys. **15**, 21, 1934.

Kathode. Die Herstellung und Untersuchung des Lichtzählers ging in einem Quarzrohr von 28 cm Länge und 25 mm Weite vor sich. Nach der Herstellung wurde durch ein Palladiumröhrchen scharf getrockneter Wasserstoff bis 12 mm Hg eingelassen. Derartige Zählrohre arbeiteten meist sofort mit einem brauchbaren Zählbereich. Vermutlich infolge der ungenauen Zentrierung der Anode, die von dem Herstellungsverfahren herrührt, war der Absolutwert der Empfindlichkeit allerdings nicht reproduzierbar, wohl aber ergab sich bei gleichartiger Herstellung immer dieselbe langwellige Grenze. Ein mit Luft von 12 mm Druck gefüllter Lichtzähler arbeitete erst nach 17stündigem Stehen in feuchter Luft und auch dann nur mit einem sehr schmalen Zählbereich (etwa 15 Volt). Fig. 4 gibt den Verlauf der Quantenausbeute für die beiden erwähnten Lichtzähler. Eine verhältnismäßig scharfe Bestimmung der „langwelligen Grenze" bei Zimmertemperatur erhält man, wenn man Licht der kurzwelligen Seite eines Temperaturstrahlers, für Cd-Lichtzähler z. B. einer 300 Watt-Glühlampe im Monochromator spektral zerlegt und damit ohne Filter den Lichtzähler bestrahlt. Beim Durchdrehen des Monochromators nach der kurzwelligen Seite zu setzen dann merklich scharf vermehrte Entladungen ein. Auf diese Weise wurde die „langwellige Grenze" des obigen wasserstoffgefüllten Lichtzählers zu 350 mμ bestimmt. Verunreinigte Zähler dagegen zeigten noch bei der Hg-Linie 365,5 mμ einen deutlichen Effekt[1]).

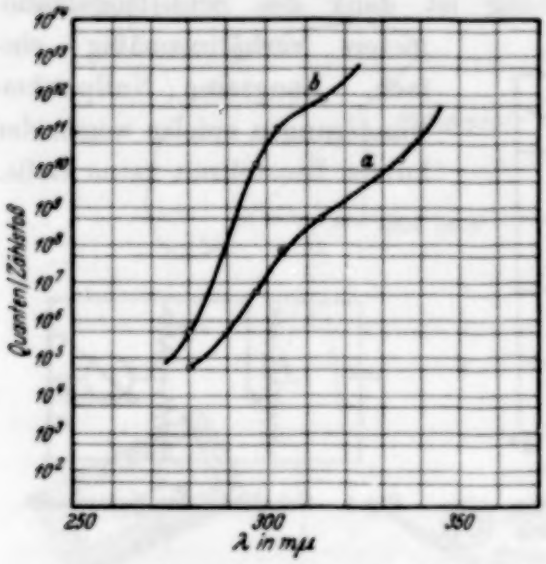


Fig. 4. Quantenausbeute von Lichtzählern mit aufgedampfter Kathode.
a) Cd-Lichtzähler 12 mm Wasserstoff.
b) Cd-Lichtzähler 12 mm feuchte Luft.

Vor der Messung der Quantenausbeute wurde jeder Lichtzähler mit Hilfe einer verschiebbaren Glühlampe auf Proportionalität der Ausschlagszahl (Dunkelausschläge sind jeweils abgezogen) mit der Lichtintensität geprüft. Die statistische Verteilung der Ausschläge, ermittelt

[1]) Vgl. dazu die von K. W. Hausser und K. H. Kreuchen, l. c., gemessenen Quantenausbeuten, sowie die Messungen von M. Bomke (Ann. d. Phys. **10**, 579, 1931) über den äußeren lichtelektrischen Effekt am Cadmium.

nach der graphischen Methode von Kniepkamp[1]) war schwach unternormal.

Zusammenfassung. Es wird eine Apparatur zur Herstellung monochromatischen Lichtes bekannter beliebig kleiner Intensität unter Verwendung von Spiegeloptik und eines Bolometers beschrieben. Als Anwendungsbeispiel werden Messungen der „Quantenausbeute" an Cd-Lichtzählern mitgeteilt, deren Kathode durch Aufdampfen im Hochvakuum definiert hergestellt ist. Eine Methode zur Bestimmung der langwelligen Grenze wird angegeben.

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann danke ich bestens für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Ferner habe ich zu danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der Hilfsmittel zu dieser Untersuchung, Herrn Professor Baumgartner für die Überlassung eines Lauritzen-Undulators zur Registrierung der Zählrohrausschläge, sowie Herrn Dr. Raether für kritische Ratschläge.

---

[1]) H. Kniepkamp, ZS. f. Phys. **40**, 12, 1927.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Zur Theorie der Druckverschiebung der Spektrallinien in der Nähe des Serienendes.

Von **C. Reinsberg** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1934.)

Die von Fermi angegebene Theorie der Verschiebung macht keine Aussage über das *Vorzeichen* des Δ_a-Anteils. Durch eine genauere Untersuchung wird dieses bestimmt: Hat der Ramsauer-Querschnitt des Störgases für kleine Elektronengeschwindigkeiten ein Minimum, so gibt der Δ_a-Anteil eine Rotverschiebung, anderenfalls eine Violettverschiebung. Das so erhaltene Vorzeichen der Verschiebung stimmt in allen bisher behandelten Fällen (He, Ne, Ar, Xe, Hg und N_2) mit dem Experiment überein. Weiter wird der Fermische Ansatz auf axialsymmetrische Moleküle erweitert. Zum Schluß werden die Verschiebungen von Argon und Xenon berechnet und mit dem Experiment verglichen.

Bei der Störung einer Spektrallinie durch ein Fremdgas wird bekanntlich eine Verbreiterung, Unsymmetrie und Verschiebung beobachtet. In der vorliegenden Arbeit soll nur der letzte Effekt in einem besonderen Fall, die Druckverschiebung für das Serienende, betrachtet werden. Die Messungen von Füchtbauer-Schulz-Brandt[1]) und Amaldi-Segré[2]) an Na und K zeigten, daß sich die Verschiebung der Linien einer Serie mit wachsender Ordnungszahl der Linie immer einem Grenzwert nähert. Theoretisch wurde die hier vorliegende Erscheinung grundlegend von Fermi[3]) behandelt. Das Unbefriedigende an dieser Theorie war bisher die Tatsache, daß sie keine Aussage darüber machte, ob durch das Fremdgas eine Rot- oder eine Violettverschiebung verursacht wird. Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch dieser Punkt durch eine feinere Betrachtung des Fermischen Ansatzes voll geklärt werden kann. Dabei läßt sich allerdings eine teilweise Wiederholung der Fermischen Überlegungen leider nicht vermeiden.

Fermi[3]) fand, daß sich die Druckverschiebung Δ der Terme höherer Ordnung aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine Δ_ε von der Polarisation der Fremdgasatome durch das elektrische Feld des Atomrumpfes der gestörten Gasmolekel herrührt. Wenn das Störgas keinen permanenten Dipol hat, so ist Δ_ε der Polarisierbarkeit $\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ und der

[1]) Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. Fr. Brandt, ZS. f. Phys. **90**, 403, 1934. — [2]) E. Amaldi u. E. Segré, Cim. **11**, 145, 1934. — [3]) E. Fermi, ebenda **11**, 157, 1934.

4/3-Potenz der Dichte des Fremdgases proportional und wirkt sich stets in einer Rotverschiebung aus. Der zweite Anteil Δ_σ ist der Dichte und der Wurzel aus dem Wirkungsquerschnitt für unendlich kleine Elektronengeschwindigkeiten proportional. An der Unbestimmbarkeit des Vorzeichens dieser Wurzel lag es, daß man bisher keine Angabe über die Richtung der Verschiebung Δ_σ machen konnte. Für die endgültige Bestimmung der Natur der Verschiebung genügt es also, nur den Δ_σ-Anteil genauer zu untersuchen.

Bestimmung des Δ_σ-Anteiles der Verschiebung für zentralsymmetrische Störgase. Für die Berechnung von Δ_σ setzen wir mit Fermi ein Einelektronenproblem an, wobei wir die Fremdgasatome durch ein nur vom Kernabstand abhängiges Störungspotential $-\Phi$ charakterisieren. Messen wir alle vorkommenden Größen in Hartreeschen atomaren Einheiten, so gilt für das Leuchtelektron des gestörten Atoms die Schrödinger-Gleichung

$$\Delta\psi + (p^2 + 2V + \sum_i 2\Phi_i)\psi = 0, \tag{1}$$

worin $-V$ das Rumpfpotential des gestörten Atoms und p der Impuls des Leuchtelektrons ist. Die $-\Phi_i$ sind die Störungspotentiale, tiefe Potentialsenken, deren Ausdehnung klein ist im Vergleich zur Länge der de Broglie-Welle des Leuchtelektrons, da es sich um neutrale Fremdgasatome handelt.

Sind sehr viele Fremdgasatome vorhanden, ist also der mittlere Atomabstand d sehr klein gegen die Länge der de Broglie-Welle des Leuchtelektrons, so können wir neben ψ noch die mittlere Wellenfunktion $\overline{\psi}$ einführen, die, abgesehen von den Potentialsenken, nur wenig von ψ abweicht. Für $\overline{\psi}$ gilt

$$\overline{\Delta\psi} = \Delta\overline{\psi}. \tag{2}$$

Setzen wir $\overline{\psi}$ in (1) ein, so bekommen wir

$$\Delta\overline{\psi} + (p^2 + 2V)\overline{\psi} + \overline{\sum_i 2\Phi_i\psi} = 0. \tag{3}$$

Zur Berechnung des Mittelwertes $\overline{\sum_i 2\Phi_i\psi}$ betrachten wir die Gleichung (1) an dem Ort, wo sich das Fremdgasatom mit der Nummer 1 befindet. In einer Umgebung dieser Stelle, die groß ist gegen den ungefähren Radius r_0 des Störatoms, aber klein gegen d, können wir V und $\Phi_k (k \neq i)$ in (1) und (3) vernachlässigen und erhalten die Differentialgleichungen

$$\Delta\psi + (p^2 + 2\Phi_i)\psi = 0, \tag{4}$$

$$\Delta\overline{\psi} + p^2\overline{\psi} + \overline{2\Phi_i\psi} = 0. \tag{5}$$

Neben (4) und (5) wollen wir noch die ungestörte Gleichung

$$\Delta \psi^0 + p^2 \psi^0 = 0 \tag{6}$$

heranziehen. ψ und ψ^0 sind in erster Näherung gleich $\psi_0(r)/r$ und $\psi_0{}^0(r)/r$, wo ψ_0 und $\psi_0{}^0$ Lösungen von

$$\psi_0'' + (p^2 + 2\Phi_i)\psi_0 = 0, \tag{7}$$

$$\psi_0^{0\prime\prime} + p^2 \psi_0^0 = 0 \tag{8}$$

sind. Durch eine einfache Rechnung kann man zeigen, daß der vollständige Ansatz für ψ:

$$\psi = \frac{1}{r} \sum_{j,\,m} \psi_j(r)\, P_j^{(m)}(\cos\vartheta)\, e^{\pm i m \varphi},$$

zu keinem anderen Resultat führt. Da $\Phi(r)$ für wachsende r von sehr hoher Ordnung gegen Null geht, kann sich ψ_0 für $r > r_0$ von ψ_0^0

$$\psi_0{}^0 = A \sin pr$$

nur durch eine Amplituden- und eine Phasenkonstante unterscheiden:

$$\psi_0 = \alpha_0 A \sin(pr + \delta_0).$$

Für kleine p können wir dafür noch $\psi_0 = \alpha_0 A\, p \cos\delta_0 \cdot \left(r + \frac{1}{p} \operatorname{tg}\delta_0\right)$ schreiben. Ist r groß, so ist ψ_0/r praktisch konstant. Da sich $\bar{\psi}$ für große r approximativ ψ nähern muß, setzen wir

$$\psi_0 = \bar{\psi}\left(r + \frac{1}{p} \operatorname{tg}\delta_0\right). \tag{9}$$

Wir berechnen nun den Mittelwert $\overline{2\Phi_i \psi}$. Unter Berücksichtigung von (7) ist

$$\int 2\Phi_i \psi \,\mathrm{d}\tau = 4\pi \int_0^r 2\Phi_i \psi\, r^2 \,\mathrm{d}r = 4\pi \int_0^r 2\Phi_i \psi_0 r \,\mathrm{d}r$$

$$= -4\pi \int_0^r (r\psi_0'' + p^2 \psi_0 r)\,\mathrm{d}r.$$

Wegen der Kleinheit von p vernachlässigen wir $p^2 \int_0^r \psi_0 r\, dr$, und bekommen so

$$\overline{2\Phi_i \psi} = -4\pi \int_0^r r\psi_0''\,\mathrm{d}r = -4\pi (r\psi_0' - \psi_0)\Big|_0^r.$$

Dieses Resultat geht aber wegen (9) in

$$\overline{2\Phi_i \psi} = 4\pi \frac{1}{p} \operatorname{tg}\delta_0 \cdot \bar{\psi}$$

über, und wir erhalten demnach aus (5) für $\overline{\psi}$ die Differentialgleichung

$$\Delta\,\overline{\psi} + \left(p^2 + \frac{4\,\pi}{p}\,\mathrm{tg}\,\delta_0\right)\overline{\psi} = 0. \tag{10}$$

Verlegen wir den Ort unserer Untersuchung wieder in das Zentrum des gestörten Atoms, so erhalten wir für $\overline{\psi}$ endgültig die Gleichung

$$\Delta\,\overline{\psi} + \left(p^2 + \frac{4\,\pi\,n}{p}\,\mathrm{tg}\,\delta_0 + 2\,V\right)\psi = 0, \tag{11}$$

worin n die Anzahl der Störatome in der Volumeneinheit angibt. Werden in (11) die gewöhnlichen CGS-Einheiten eingeführt, so geht es über in

$$\Delta\,\overline{\psi} + \frac{8\,\pi^2\,\mu}{h^2}\left(E + \frac{n\,h^3\,\mathrm{tg}\,\delta_0}{4\,\pi^2\,\mu\,\sqrt{2\,\mu\,E}} + V\right)\overline{\psi} = 0, \tag{12}$$

worin μ die Elektronenmasse und E die Energie bedeutet. Hieraus folgt für die Verschiebung Δ_v

$$\Delta_v = \frac{n\,h^2\,\mathrm{tg}\,\delta_0}{4\,\pi^2\,\mu\,c\,\sqrt{2\,\mu\,E}}. \tag{13}$$

Ein positives Δ_v zeigt eine Rotverschiebung, ein negatives eine Violettverschiebung an. Da δ_0 für kleine p sehr wenig von einem Vielfachen von π verschieden ist, kann man $|\mathrm{tg}\,\delta_0|$ durch $|\sin\delta_0|$ ersetzen und bekommt das Resultat von Fermi, wenn man noch beachtet, daß zwischen $\sin^2\delta_0$ und dem Wirkungsquerschnitt σ für langsame Elektronen die Beziehung besteht

$$\sigma = \frac{h^2}{2\,\pi\,\mu\,E}\sin^2\delta_0,$$

worin E die kinetische Energie der Elektronen angibt.

Bestimmung des Δ_v-Anteiles der Verschiebung für axialsymmetrische Störgase. In dem Bisherigen haben wir das Störungspotential Φ zentralsymmetrisch angenommen. Jetzt wollen wir ein axialsymmetrisches Potential zulassen, d. h. wir wollen die vorige Rechnung für axialsymmetrische Moleküle durchführen. Zu diesem Zwecke greifen wir auf eine Untersuchung von Stier[1]) über den Ramsauer-Querschnitt derartiger Moleküle zurück, die bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten für N_2 einen sehr guten Anschluß an die Messungen von Ramsauer und Kollath ergab.

In rotationselliptischen Koordinaten ξ, η, φ

$$\left.\begin{aligned}
\xi &= \frac{1}{2\,a}(r_1 + r_2) = \frac{1}{2\,a}\left\{\sqrt{x^2 + y^2 + (z+a)^2} + \sqrt{x^2 + y^2 + (z-a)^2}\right\}\\
\eta &= \frac{1}{2\,a}(r_1 - r_2) = \frac{1}{2\,a}\left\{\sqrt{x^2 + y^2 + (z+a)^2} - \sqrt{x^2 + y^2 + (z-a)^2}\right\}\\
\varphi &= \mathrm{arctg}\,\frac{y}{x}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

[1]) H. Chr. Stier, ZS. f. Phys. **76**, 439, 1932.

habe das Potential Φ die Gestalt

$$\Phi = \frac{2e^2 Z}{a} \cdot \frac{\xi f(\xi)}{\xi^2 - \eta^2}, \tag{15}$$

worin Z die effektive Kernladungszahl und $2a$ den Kernabstand bedeutet. Bei Benutzung von (14) geht der Laplacesche Operator Δ in

$$\Delta^* = \frac{1}{a^2} \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \tag{16}$$

über, und die der Gleichung (7) entsprechende Gleichung hat jetzt die Form

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \Delta^* \psi + \left(E + \frac{2e^2 Z}{a} \frac{\xi f(\xi)}{\xi^2 - \eta^2} \right) \psi = 0. \tag{17}$$

Sie ist separierbar durch den Ansatz

$$\psi = \sum\nolimits_l{}^m g_l^{(m)}(\alpha)\, \psi_l^{(m)}(\xi)\, \prod\nolimits_l^{(m)}(\eta)\; l^{\pm i m \varphi}, \tag{18}$$

in welchem α den Einfallswinkel und $\beta = \arccos \eta$ den Ausfallswinkel des Elektrons gegen die Molekülachse bedeutet. $\Pi_l^{(m)}$ ist eine Summe von Kugelfunktionen mit dem Nebenindex m:

$$\prod\nolimits_l^{(m)} = \sum_0^\infty{}_n\, b_n^{(m)} P_n^{(m)}(\eta). \tag{19}$$

Für die ungestörte Welle erhalten wir die Funktionen $\overset{0}{\psi}{}_l^{(m)}(\xi)$, indem wir (17) mit $f(\xi) \equiv 0$ lösen. Für große ξ ergibt sich die asymptotische Beziehung

$$\overset{0}{\psi}{}_l^{(m)}(\xi) \sim \frac{1}{p\xi} \sin\left(p\xi + \frac{\pi l}{2} \right) \tag{20}$$

mit

$$p^2 = \frac{8\pi^2 a^2 \mu E}{\hbar^2} \tag{21}$$

Die gestörte Funktion $\psi_l^{(m)}$ hat für große ξ die Form

$$\psi_l^{(m)}(\xi) \sim \frac{\varrho_l^{(m)}}{p\xi} \sin\left(p\xi + \frac{\pi l}{2} + \delta_l^{(m)} \right). \tag{22}$$

Sie unterscheidet sich von $\overset{0}{\psi}{}_l^{(m)}$ also auch hier nur um einen konstanten Amplitudenfaktor und um eine Phasenkonstante. Bei kleinem p können wir (22) umformen in

$$\psi_l^{(m)}(\xi) \sim \varrho_l^{(m)} \cos\left(\frac{\pi l}{2} + \delta_l^{(m)} \right) \cdot \left[1 + \frac{1}{p\xi} \operatorname{tg}\left(\delta_l^{(m)} + \frac{\pi l}{2} \right) \right]. \tag{23}$$

Bei Berücksichtigung der zuvor für das zentralsymmetrische System angegebenen Voraussetzungen können wir für die mittlere Wellenfunktion den Ansatz

$$\psi_0^0 = \overline{\psi}\left(1 + \frac{1}{p\,\xi}\,\mathrm{tg}\,\delta_0^0\right) \tag{24}$$

machen, denn für große ξ geht $\overline{\psi}$ in die nullte Näherung von ψ über. Um nun den Mittelwert $\overline{\Phi\,\psi}$ zu ermitteln, berechnen wir wieder $\int \Phi\,\psi\,\mathrm{d}\tau$. In den eingeführten Koordinaten ist das Volumenelement

$$\mathrm{d}\tau = a^3\,(\xi^2 - \eta^2)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\varphi. \tag{25}$$

Demnach ist

$$\int \Phi\,\psi\,\mathrm{d}\tau = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\eta \int_0^{\xi}\mathrm{d}\xi\,\Phi\,\psi\,a^3\,(\xi^2-\eta^2) = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\eta \int_0^{\xi}\mathrm{d}\xi\,2Z\,e^2\,a^2\,\xi\,f(\xi)\,\psi.$$

Wegen (18) und (19) ist

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\eta\,\psi = 4\pi\,b_0^0\,g_0^0\,(\alpha)\,\psi_0^0\,(\xi)$$

mit

$$g_0^0\,(\alpha) = 1 + \frac{47}{270}\sin^2\alpha\cdot p + \cdots.$$

Für kleine p können wir $g_0^0 = 1$ setzen, b_0^0 ist gleich 1. Wir müssen also nur noch das Integral

$$\int_0^{\xi} 2Z\,e^2\,a^2\,\xi\,f(\xi)\,\psi_0^0\,(\xi)\,\mathrm{d}\xi \tag{26}$$

auswerten. Der Ansatz (18) ergibt in (17) eingetragen für $\psi_l^m(\xi)$ die Differentialgleichung

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\,(\xi^2-1)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} - \frac{m^2}{\xi^2-1} + p^2\xi^2 + \frac{8\pi^2\mu\,a^3}{h^2}\cdot\frac{2Z\,e^2}{a}\,\xi\,f(\xi) - \varkappa_l^{(m)}\right]\psi_l^{(m)} = 0, \tag{27}$$

worin $\varkappa_l^{(m)}$ eine Separationskonstante ist,

$$\varkappa_l^{(m)} = l\,(l+1) + \frac{2\,l^2 + 2l - 2m^2 - 1}{(2\,l-1)\,(2\,l+3)}\,p^2 + \cdots. \tag{28}$$

Unter Benutzung von (27) und (28) ergibt (26)

$$-\frac{h^2\,a^3}{8\,\pi^2\,\mu\,a^2}\left\{\int_0^{\xi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\,(\xi^2-1)\,\frac{\mathrm{d}\,\psi_0^0}{\mathrm{d}\xi}\,\mathrm{d}\xi + p^2\int_0^{\xi}\left(\xi^2 - \tfrac{1}{3}\right)\psi_0^0\,\mathrm{d}\xi\right\}.$$

Bei kleinem p vernachlässigen wir das zweite Integral und erhalten durch partielle Integration

$$\frac{h^2\,a}{8\,\pi^2\,\mu}\left[(\xi^2-1)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\,\psi_0^0\right]\Bigg|_0^{\xi}.$$

Verwenden wir den Ansatz (24), so bekommen wir hieraus den Wert

$$\frac{h^2 a}{8\pi^2\mu}\cdot\frac{\operatorname{tg}\delta_0^0}{p}\,\bar{\psi},$$

und somit

$$\int \Phi\,\psi\,\mathrm{d}\tau = \frac{h^3\operatorname{tg}\delta_0^0}{4\pi^2\mu\sqrt{2\mu E}}\,\bar{\psi}.$$

Führen wir schließlich noch p ein, so ist

$$\int \Phi\,\psi\,\mathrm{d}\tau = \frac{h^3\operatorname{tg}\delta_0^0}{4\pi^2\mu\sqrt{2\mu E}}\,\bar{\psi}.$$

Dieser Wert ist unabhängig von der Richtung der Molekelachse und vervielfacht sich daher bei Wirkung von n Fremdgasmolekeln. Wir erhalten demnach für $\bar{\psi}$ endgültig die Differentialgleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta\,\bar{\psi} + \left(E + \frac{n h^3\operatorname{tg}\delta_0^0}{4\pi^2\mu\sqrt{2\mu E}} + V\right)\bar{\psi} = 0. \tag{29}$$

Da man in dem Wirkungsquerschnitt σ der Molekel

$$\sigma = \frac{h^2}{2\pi\mu E}\sum_{m\leq l}(2-\delta_{0\,m})\sin^2\delta_l^{(m)} \qquad \delta_{0\,m} = \begin{cases}1 \text{ für } m=0\\ 0 \;\;,, \;\; m\neq 0\end{cases}$$

für kleine E den Sinus durch den Tangens ersetzen kann und da weiter bei kleinem E nur δ_0^0 wesentlich in die Rechnung eingeht, gilt

$$\sigma \approx \frac{h^2}{2\pi\mu E}\operatorname{tg}^2\delta_0^0.$$

Berechnen wir hieraus $\operatorname{tg}\delta_0{}^0$ und setzen es in (29) ein, so bekommen wir das gleiche Resultat, welches Fermi für zentralsymmetrische Atome fand.

Was besagt jetzt das Resultat unserer Rechnungen über die Richtung der Verschiebung? Die Untersuchung des Ramsauer-Effektes von Henneberg[1]), die er für zentralsymmetrische Atome bei mittleren und großen Elektronengeschwindigkeiten durchführte, ergab, daß die Phasenkonstanten δ bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit monoton wachsen. Erst bei sehr kleinen Geschwindigkeiten ist ein anderes Verhalten möglich, wie die Rechnungen von Holtsmark bei Ar[2]) und Kr[3]) zeigen. Da δ_0 für $E\to 0$ gegen ein ganzes Vielfaches von π gehen muß, ist eine Abnahme von δ_0 mit fallender Geschwindigkeit nur auf die Weise möglich, daß δ_0 für kleine E schon einmal gleich dem Grenzwert für unendlich kleine Elektronengeschwindigkeiten wird (s. Fig. 1). In der Nähe von $E=0$

[1]) W. Henneberg, ZS. f. Phys. **83**, 555, 1933. — [2]) J. Holtsmark, ebenda **55**, 437, 1929. — [3]) J. Holtsmark, ebenda **66**, 49, 1930.

wird nun σ nur durch die Streuwelle nullter Ordnung bedingt. Daher muß also σ dann, wenn δ_0 hier gleich einem ganzen Vielfachen von π wird, ein ausgesprochenes Minimum zeigen. Umgekehrt können wir aus dem Auftreten eines solchen Minimums schließen, daß δ_0 für kleine Geschwindigkeiten gleich $k\pi + \beta$ wird, wo $0 \leqq \beta \leqq \pi/2$ gilt. In diesem Falle ist aber $\operatorname{tg} \delta_0 > 0$, und der Ausdruck (13) wird positiv. *Hat also der Ramsauer-Querschnitt des Störgases für kleine Elektronengeschwindigkeiten ein Minimum, so gibt der Δ_a-Anteil eine Rotverschiebung, andernfalls eine Violettverschiebung.* Seiner Größe nach ist Δ_a dem Grenzwert des Raumsauer-Querschnittes für unendlich kleine Geschwindigkeiten proportional.

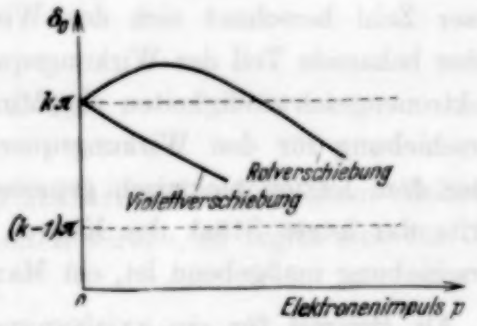


Fig. 1. Verlauf der Phasenverschiebung für sehr kleine Elektronengeschwindigkeiten (schematisch).

Vergleich der Verschiebungsrichtung mit der Erfahrung. Wir vergleichen nun unser Ergebnis mit den experimentellen Daten von Füchtbauer-Schulz-Brandt, Füchtbauer-Gössler[1]) und Amaldi-Segré. Von den Edelgasen haben nur die Wirkungsquerschnittskurven von Ar, Kr und Xe ein Minimum der verlangten Art. Folglich können nur Ar, Kr und Xe eine Rotverschiebung verursachen.

In der Tat ergeben die Messungen, daß durch *Argon* und *Xenon*[2]) die hohen Serienlinien stark nach Rot verschoben werden. Hingegen lassen die bisherigen Messungen des Ramsauer-Querschnittes beim *Helium* kein solches Minimum erkennen. Also muß dieses Gas nach der eben entwickelten Theorie die Spektrallinien in der Nähe des Serienendes nach Violett verschieben. Tatsächlich fanden Füchtbauer, Schulz und Brandt (l. c.), daß Helium die Alkalilinien nahe der Seriengrenze stark nach Violett verschiebt. Beim *Neon* fanden sie ebenfalls, daß der Verschiebungsanteil Δ_a nach Violett geht. Die Theorie scheint damit in Einklang zu sein, denn soweit man die Kurve der Wirkungsquerschnitte des Neons kennt, findet sich kein Minimum.

Auch für *Quecksilber*, das ebenfalls zentralsymmetrisch ist, ergab das Experiment Violettverschiebung[3]). Aus der Dielektrizitätskonstante des

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 89, 1933. — [2]) Die Meßergebnisse für Xe wurden mir vor ihrer Veröffentlichung freundlicherweise von Herrn Gössler zur Verfügung gestellt. — [3]) Die mit Hg durchgeführten Messungen wurden von Prof. Füchtbauer auf der Physikertagung in Bad Pyrmont vorgetragen. Phys. ZS. **55**, 775, 1934.

Hg $\varepsilon = 1{,}0101$ folgt $\Delta_e = +6{,}22$ nach Rot. Die gemessene Verschiebung war $\Delta = +3{,}14$ nach Rot. Daraus folgt $\Delta_a = -3{,}08$ nach *Violett*. Aus dieser Zahl berechnet sich der Wirkungsquerschnitt 37 cm^2/cm^3. Der bisher bekannte Teil der Wirkungsquerschnittskurve hat zwar für größere Elektronengeschwindigkeiten ein Minimum. Jedoch ergibt sich aus der Verschiebung für den Wirkungsquerschnitt der Grenzwert 37, der weit unter dem letzten elektrisch gemessenen Wert, etwa 300, liegt. Somit dürfte das letzte Stück der Kurve, welches allein für die Richtung der Verschiebung maßgebend ist, ein Maximum haben.

Als Beispiel für ein axialsymmetrisches Molekül, das nach unserer Theorie ebenso wie eine zentralsymmetrische Molekel behandelt werden kann, führe ich den Stickstoff an. Der Verlauf der Wirkungsquerschnittskurve bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten ist hier der gleiche wie beim Quecksilber. Dies folgt wieder daraus, daß die Verschiebung zu einem Wirkungsquerschnitt von etwa 5 führt, der viel kleiner ist als der letzte mit der elektrischen Methode erreichte. Es wird ebenso wie vorhin auf eine gegen die Voltgeschwindigkeit 0 absteigenden Ast der Wirkungsquerschnittskurve geschlossen. Im Falle des Stickstoffs ist zudem ein beträchtliches Stück dieses Astes schon mit der elektrischen Methode erreicht, während beim Quecksilber der absteigende Ast nur aus dem spektroskopischen Grenzwert des Wirkungsquerschnittes erschlossen wird. Auch die theoretische Behandlung des Ramsauer-Effektes durch Stier hat ergeben, daß der Wirkungsquerschnitt mit gegen 0 abnehmender Elektronengeschwindigkeit fällt. Die Messung gibt wirklich *Violettverschiebung*, wie es nach unserer oben entwickelten Theorie dem Absteigen der Wirkungsquerschnittskurve entspricht.

Vergleich der Größe der Verschiebung mit der Erfahrung. Die von Faxén und Holtsmark[1]) entwickelte Theorie des Ramsauer-Querschnittes des *Argons* ermöglicht eine Berechnung der Phasenverschiebungen δ_0, wenn das Potential, durch welches das Fremdgasatom charakterisiert wird, bekannt ist. Zur Bestimmung dieses Potentials wird die Hartreesche self-consistent-field-Methode benutzt. Aus den von Holtsmark berechneten Phasenverschiebungen

p	0	0,1	0,2	0,5	0,7	1	1,5
$\delta_0(p) - 2\pi$ . .	3,1416	3,1673	3,0487	2,4324	2,0779	1,5537	0,8850

[1]) H. Faxén, J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1928.

kann man mit Hilfe der Newtonschen Interpolationsformel

$$\delta_0(p) = 3\pi + 1{,}2792\, p +$$

bestimmen, und es ist dann

$$\lim_{p \to 0} \frac{1}{p} \operatorname{tg} \delta_0 = 1{,}28,$$

p ist der Impuls des Leuchtelektrons in Hartreeschen Einheiten. Gehen wir jetzt wieder auf gewöhnliche Einheiten zurück, so ergibt sich für 0^0 und 760 mm Hg eine Rotverschiebung

$$(\Delta_\sigma)_{\text{theor.}} = 5{,}55 \cdot 1{,}28 = 7{,}1\ \text{cm}^{-1}.$$

Reduziert man die von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern am Na gemessene Verschiebung auf die gleichen Normalbedingungen, so erhält man

$$(\Delta_\sigma)_{\text{beob.}} = 7{,}7\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Theorie liefert also einen Wert, der nur um etwa 8% kleiner ist als der beobachtete.

Für Xe wurden die Rechnungen in etwas anderer Weise durchgeführt. Aus den von Ramsauer-Kollath[1]) experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten für langsame Elektronen wurden die δ_0 auf folgende Weise bestimmt. Die gemessenen Werte erreichen etwa für $p = 0{,}218$ ihr Minimum mit einem Wirkungsquerschnitt von 3. Für dieses p muß also der Beitrag, den die Streuwelle nullter Ordnung zum Wirkungsquerschnitt liefert, verschwinden. Die Streuwellen höherer Ordnung können demnach insgesamt nur noch den Beitrag 3 geben, der dann mit $p \to 0$ ebenfalls gegen Null geht. Nehmen wir in erster Näherung an, daß diese Abnahme linear geschieht, so können wir den Beitrag nullter Ordnung

$$\sigma_0 = 4\pi a_0^2 \frac{\sin^2 \delta_0}{p^2}$$

isolieren, worin a_0 der Radius der ersten Bohrschen Bahn ist. Eine Bestimmung von δ_0 hieraus wird möglich, wenn wir die bereits benutzte Tatsache verwenden, daß δ_0 zunächst mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit monoton wächst. Die benutzten Wirkungsquerschnitte sind

p	0,106	0,136	0,163	0,169	0,191	0,218	0,246	0,273	0,297
W.-Q.	55,96	28,78	12,41	10,63	4,04	3,01	3,76	6,58	10,34

[1]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **3**, 536, 1929.

Zieht man von diesen Werten den Beitrag der Streuwellen höherer Ordnung ab und berechnet δ_0, so ergeben sich die in Fig. 2 eingetragenen Werte.

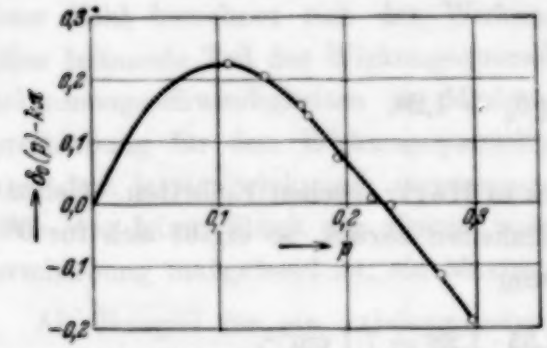


Fig. 2. Phasenverschiebung $\delta_0(p)$ für Xenon.

Durch eine Ausgleichung ergibt sich

$$\delta_0(p) = k\pi + 4{,}7\ p + \cdots.$$

Dann ist

$$(\Delta_a)_{\text{theor.}} = 5{,}55 \cdot 4{,}7 = 26{,}1\ \text{cm}^{-1}.$$

Der beobachtete Wert ist

$$(\Delta_a)_{\text{beob.}} = 31{,}66\ \text{cm}^{-1}.$$

Die berechnete Verschiebung ist also um 18% kleiner als die gemessene.

Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment beim Ar ist von vornherein zu erwarten, da die Berechnungen des Ramsauer-Effektes von Holtsmark gezeigt haben, daß bei der Streuung von Elektronen an schweren Atomen der Elektronenaustausch zu vernachlässigen ist. Die 18%ige Abweichung beim Xe hat folgenden Grund. Die berechnete Verschiebung ist mit einem großen Fehler behaftet, da die für die Ausgleichung zu verwendenden $\delta_0(p)$ alle im Intervall $0{,}1 < p < 0{,}3$ liegen. Für $p < 0{,}1$ existieren noch keine Messungen des Ramsauer-Querschnittes.

Die beim Argon benutzte Methode war beim Xenon nicht anwendbar, da die zeitraubende Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach dem von Faxén und Holtsmark angegebenen Verfahren noch nicht durchgeführt wurde. Erst wenn dieses geschehen ist, wird man für die Verschiebung durch Xenon ein besseres Resultat erhalten. Allgemein ist noch zu sagen, daß man nur bei Berücksichtigung des Elektronenaustausches zu einer völlig befriedigenden Theorie der Verschiebung kommen wird.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und mehrfache Besprechungen danke ich Herrn Prof. Chr. Füchtbauer. Herrn Prof. Jordan bin ich für wertvolle fördernde Kritik zu großem Dank verpflichtet.

Zur Bemerkung von H. C. Burger und P. H. v. Cittert[1]).

Von **L. Farkas** in Cambridge und **S. Levy** in Moskau.

(Eingegangen am 26. November 1934.)

Der von den Herren Burger und v. Cittert behauptete Widerspruch zwischen der brieflichen Mitteilung von Levy und unserer zweiten Mitteilung in ZS. f. Phys. **89**, 256, 1934 löst sich folgendermaßen:

Der genaue Wert des effektiven Reflexionskoeffizienten unseres Interferometers bei $\lambda = 4300$ Å war uns in der Tat unbekannt — wie Levy an die Herren Burger und v. Cittert geschrieben hat. Wir eliminierten die Apparatbreite durch Variation der Etalondicke.

Nach Veröffentlichung der Bedenken durch die genannten Herren haben wir unser Material nachgeprüft und fanden, daß mit der Annahme des Wertes für die Breite der „normalen" Linien (etwa P_{15}), welcher durch Extrapolation der in unserer Mitteilung II veröffentlichten Kurve Linienbreite—Etalondicke gewonnen wurde und welcher der Berechnung der Bogentemperatur in Mitteilung I[2]) zugrunde gelegt wurde, der Reflexionskoeffizient sich nach der Formel von Burger und v. Cittert zu 0,73 ergibt[3]). Dies gibt die Möglichkeit, mit Hilfe derselben Formeln die oberen Grenzen der Korrektionen für die Linien P_{21} und P_{22} zu berechnen, wie in unserer Mitteilung II angegeben.

---

[1]) ZS. f. Phys. **90**, 70, 1934. — [2]) Ebenda **84**, 195, 1933. — [3]) Berechnet man die Apparatbreite aus sämtlichen „wahren" Breiten, welche in den Tabellen der Herren Burger und v. Cittert (ZS. f. Phys. **87**, 545, 1934) angegeben sind, so bekommt man im Mittel 0,084 Å, umgerechnet auf 2 mm Etalon (die Werte schwanken zwischen 0,07 und 0,093 Å), woraus sich der Reflexionskoeffizient zu 0,57 ergibt. Dies ist *kein* plausibler Wert für ein übliches Interferometer. In ihrer Arbeit (ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927) geben diese Herren für ihr Interferometer den Wert von 0,76 — für die rote Cd-Linie — an.

Berichtigung zu unserer Arbeit: Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10 381 Å [1].

Von **W. Scheib** und **K. Hedfeld** in Bonn.

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Aus den Spektrogrammen der von G. Herzberg und I. W. T. Spinks in den Proc. Roy. Soc. London erschienenen Arbeit[2]) über die gleiche von uns analysierte HCN-Bande bei 10,3 μ ist ersichtlich, daß die Nullstelle der Bande bei etwa 9630 cm^{-1} (ν_{Luft}) liegen muß. Daraus ergibt sich folgende Einordnung der vor uns gemessenen Linien:

J	$R(J)$	$P(J)$	$\Delta_2 F'$	$\Delta_2 F''$
1	9635,61	9627,17	8,44	
2	38,60	24,30	14,30	14,66
3	41,01	20,95	20,06	20,99
4	43,73	17,61	26,12	26,52

Die Extrapolation der $\Delta_2 F$-Werte liefert $B' = 1{,}430$ und $B'' = 1{,}463$, aus denen sich die Trägheitsmomente zu $19{,}7 \cdot 10^{-40}\,g \cdot cm^2$ und $18{,}93 \cdot 10^{-40}\,g \cdot cm^2$ errechnen.

Bonn, November 1934.

[1]) W. Scheib u. K. Hedfeld, ZS. f. Phys. **91**. 792, 1934. — [2]) G. Herzberg u. I. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. London (A) **147**, 434, 1934.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteor.-Magn. Observatoriums Potsdam).

Höhenstrahlung und Nova Herculis.

Von **Werner Kolhörster** in Potsdam.

(Eingegangen am 14. Januar 1935.)

Im Dezember 1934 haben die am Höhenstrahlungslaboratorium Potsdam laufenden Registrierungen der Ionisierungsstärke und Stoßzahl der Höhenstrahlung ungewöhnliche Schwankungen ungefähr zu der Zeit des Aufflammens der Nova Herculis gezeigt. Im Berliner Physikalischen Kolloquium habe ich am 19. Dezember 1934 hierüber vorläufig berichtet, auf einen möglichen Zusammenhang mit der Nova Herculis hingewiesen und die Fortsetzung der Ionisationskammerbeobachtungen sowie weitere Versuche mit koinzidierenden Strahlen in Aussicht gestellt.

Um auch von anderen Orten Beobachtungsmaterial zu beschaffen, habe ich die Herren Corlin, Hess, Regener, Schonland und Steinke am 20. Dezember 1934 hiervon benachrichtigt.

Ionisationskammermessungen sind für derartige Beobachtungen wegen ungenügender Ausblendung und wegen der Barometerkorrektur weniger geeignet. Die Reduktion der Einzelwerte wird durch den verhältnismäßig großen und bis $\pm$ 50% seines Mittelwertes manchmal regellos schwankenden Barometereffekt unsicher. Endgültiges Material steht daher erst nach Abschluß der Meßreihen zur Verfügung, aus denen der für die Beobachtungszeit gültige Barometereffekt bestimmt wird.

Versuche mit koinzidierenden Zählrohren liefern dagegen ideale Abblendung zugleich mit der Möglichkeit, Strahlungsquellen anzupeilen. Der Barometereffekt ist für Koinzidenzen beträchtlich kleiner als für Ionisationsmessungen, so daß sich die Reduktion auf konstanten Druck vielfach erübrigt. Schließlich können die Zufallskoinzidenzen durch Mitzählen der Einzelstöße sehr genau bestimmt, also Störstrahleneinflüsse vermieden werden.

Über das Ergebnis einer Zweifach-Koinzidenzzählung in der Zeit vom 22. bis 31. Dezember 1934 habe ich am 9. Januar 1935 auch wieder im Kolloquium vorläufig berichtet. Die beiden Zählrohre waren vertikal übereinander im „Ⓒ"-Abstand mit ihren horizontalen Achsen im Meridian in 160 cm über Boden frei aufgestellt. Einzelstöße und Zweifach-

koinzidenzen wurden nach üblicher Zweirohrverstärkung mit Schnellzählwerken alle 20 Minuten gezählt. Der Luftdruck hielt sich meist bei 757 mm und schwankte nur kürzere Zeit zwischen 754 bis 760, also um nur 6 mm, so daß eine Barometerkorrektion nicht erforderlich war. Insgesamt wurden 589704 systematische Koinzidenzen über 11880 Minuten gezählt. Sämtliche Messungen sind nach Stunden zusammengefaßt in die Tabelle eingetragen. Die Angaben bezüglich Horizontalhöhe der Abschirmung, der Sonne und der Nova Herculis beziehen sich auf das mittlere Datum des 27. Dezember 1934 0^h MEZ. und die geographische Breite $\varphi = 52^0\,30'$. Wie aus der Tabelle

Tabelle 1.

MEZ. h	Horizontalhöhen: der Abschirmung	der Nova	Einstrahlung %	der Sonne	Einstrahlung %	System. Koinzidenzen	Zeit in Minuten	
0	0° 0′	8° 20′	6	—	—			
1	8 45	—	—	—	—	26 469 :	540 = 49,02	
2	15 40	11° 40′	7	—	—	26 833 :	540 = 49,69	
3	21 20	—	—	—	—	26 846 :	540 = 49,71	
4	26 20	21° 0′	15,5	—	—	26 879 :	540 = 49,78	± 0,30
5	30 55	—	—	—	—	26 659 :	540 = 49,35	
6	35 15	34° 40′	33,5	—	—	26 734 :	540 = 49,51	
7	38 50	42 45	46	—	—	26 622 :	540 = 49,30	
8	39 55	51 20	60,5	—	—	26 598 :	540 = 49,26	
						213 640 :	4320 = 49,45	± 0,11
9	35° 55′	60° 20′	74,9	4° 35′	5	24 077 :	480 = 50,16	
10	24 30	69 30	87,8	9 45	6,6	21 097 :	420 = 50,23	
11	11 20	78 10	96,1	13 0	8	21 212 :	420 = 50,50	
12	0 0	83 20	99	14 10	9	24 013 :	480 = 50,00	± 0,35
13	11 20	78 10	96,1	13 0	8	27 229 :	540 = 50,42	
14	24 30	69 30	87,8	9 45	6,6	27 199 :	540 = 50,37	
15	35 55	60 20	74,9	4 35	5	27 095 :	540 = 50,18	
16	39 55	51 20	60,5	—	—	23 896 :	480 = 49,78	
						195 818 :	3900 = 50,22	± 0,11
17	38° 50′	42° 45′	46,0	—	—	23 770 :	480 = 49,52	
18	35 15	34 40	33,5	—	—	23 820 :	480 = 49,62	
19	30 55	—	—	—	—	20 591 :	420 = 49,03	
20	26 20	21° 0′	15,5	—	—	20 597 :	420 = 49,04	
21	21 20	—	—	—	—	20 524 :	420 = 48,87	± 0,35
22	15 40	11° 40′	7	—	—	23 774 :	480 = 49,53	
23	8 45	—	—	—	—	23 530 :	480 = 49,02	
24	0 0	8° 20′	6	—	—	23 640 :	480 = 49,25	
						180 246 :	3660 = 49,25	± 0,12

Mittelwert 0— 8^h: 213 640 : 4320 = 49,45

16—24^h: 180 246 : 3660 = 49,25

393 886 : 7980 = 49,36 ± 0,08

hervorgeht, ist der Mittelwert der systematischen Koinzidenzen im ersten (0 bis 8 Uhr) und letzten (16 bis 24 Uhr) Tagesdrittel nahezu gleich, nämlich 49,45 bzw. 49,25 Koinzidenzen/Min., im Mittel beträgt er 49,36 Koinzidenzen pro Minute. Demgegenüber liegt im zweiten Tagesdrittel die Anzahl der Koinzidenzen/Min. bei 50,22. Die Erhöhung beträgt 50,22 — 49,36 = 0,86 Koinzidenzen/Min. oder 1,74% des Mittelwertes 49,36, ist also viermal größer als der in der Tabelle angegebene statistische Fehler.

Für diese Erhöhung der Strahlungsintensität von 8 bis 16 Uhr dürfte die Sonne nicht in Betracht kommen. Sie stand zwar zur Zeit fast in gleicher Rektaszension wie die Nova, kann aber, wie aus der Tabelle (Differenz Spalte 5—2) ersichtlich, nur zwischen 11 bis 13 Uhr in die Apparatur einscheinen mit einer Kulminationshöhe von 14° 10′. Dabei ist wegen Absorption ihrer Strahlung in der Atmosphäre[1]) dann nur mit rund 10% ihrer Maximalintensität bei 90° Höhe zu rechnen. Ein Einfluß der Sonne auf die Ergebnisse ist also weder anzunehmen noch aus den Beobachtungen zu ersehen. Dagegen erstreckt sich merklich größere Einstrahlung gerade über die Zeit, in welcher nach den geometrischen Bedingungen die Nova Herculis je nach ihrer Höhe mit 50 bis 100% ihrer Maximalintensität wirksam sein kann.

Es ist daher nicht ganz unwahrscheinlich, daß die Nova für die beobachtete Zunahme der Höhenstrahlungsstärke in Betracht zu ziehen wäre, zumal ja bei diesen Sternen genügend große Energiemengen zur Erzeugung von Höhenstrahlen verfügbar sein sollen. Die Nova Herculis würde also zur Zeit 1 bis 2% der gesamten Höhenstrahlung liefern, und 50 bis 100 solcher Sterne wären für die in Erdnähe beobachtete Höhenstrahlung verantwortlich. Dies ist mit Schätzungen der Astronomen nicht unvereinbar. (Nach Bailey flammen im Milchstraßensystem etwa 20/Jahr, nach Hubble im Andromedasystem etwa 30/Jahr auf), so daß man den Ursprung der Höhenstrahlen in den Novasternen zu suchen hätte. Die Mitteilung erfolgt unter Vorbehalt, die Versuche werden fortgesetzt.

Potsdam, 12. Januar 1935.

---

[1]) Vgl. Spalte 6 der Tabelle nach W. Kolhörster und L. Jánossy, ZS. f. Phys. **93**. 111. 1934.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Bemerkung zu der Arbeit: „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen“ von E. Rupp in Berlin-Reinickendorf[1]).

(Eingegangen am 2. Januar 1935.)

Nachdem Herr Dr. Rupp bereits in seiner Bemerkung vom 18. Dezbr. 1934 auf meine Veranlassung bekanntgegeben hatte, daß ihm die apparativen Hilfsmittel der obigen Arbeit heute nicht mehr jeder Kritik standzuhalten schienen, haben die darauf angestellten Ermittlungen jetzt zu einem solchen Ergebnis geführt, daß das Institut die weitere Verantwortung für die Ergebnisse dieser Arbeit nicht mehr übernehmen kann.

C. Ramsauer.

[1]) ZS. f. Phys. **92**, 485–512, 1934. (Eingegangen am 19. Oktober 1934.)

Beitrag zu den Spektren F III, F II und F I.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

(Eingegangen am 19. Dezember 1934.)

Neue Messungen des F III-Spektrums wurden im extremen Ultraviolett ausgeführt und Dingles Messungen im Bereich $\lambda > 2000$ wurden mit dem Quarzspektrographen ergänzt. Das Termsystem von F III wurde um etwa 50 Terme erweitert, unter diesen Quartette und Sextette mit der Grenze $2s\,2p^3\,{}^5S$. — In F II wurden 56 Linien aus Dingles Tabellen klassifiziert, davon 30 Interkombinationen zwischen Singuletten und Tripletten. Dadurch wurden zwölf neue Termwerte bestimmt, eine exakte Verknüpfung der fünf verschiedenen Singulett- und Triplettsysteme ermöglicht und eine eindeutige Bestimmung der J-Werte der Singulette erhalten. Außerdem wird ein etwa 40 Linien umfassender Vorschlag zur Deutung von $3d - 4f$ gegeben. — In F I wurde λ 809 bis 806 mit $2p\,{}^2P - \overline{3s}\,{}^2D$ identifiziert und das Ionisationspotential zu 17,34 Volt bestimmt.

Von meiner Untersuchung der Atomspektren von Fluor habe ich schon früher in drei Aufsätzen[1]) die Ergebnisse für F VII bis F IV mitgeteilt. Im folgenden werden Ergänzungen zu den Wellenlängen und Termsystemen für F III, F II und F I dargelegt. Hinsichtlich der experimentellen Einzelheiten und des Prinzips der Termbezeichnung verweise ich auf die angeführten Veröffentlichungen und auf meine Gradualabhandlung[2]).

F III. Bowen[3]) identifizierte zuerst neun Linien im extremen Ultraviolett als $2p - 2p'$-Kombinationen in F III. Später veröffentlichte Dingle[4]) eine Tabelle über 314 Linien im Bereich λ 3267 bis 2207, von denen er etwa 80 als Kombinationen im (^3P)-System identifizierte, d. h. in dem System, das sich auf $2s^2\,2p^2\,{}^3P$ in F IV aufbaut. In einer späteren Arbeit klassifizierte Bowen[5]) weitere 46 Linien aus Dingles Tabelle, die meisten als Kombinationen im (^1D)-System, und verband die Dublett- und Quartettsysteme miteinander durch Entdeckung von 14 Interkombinationslinien. Im extremen Ultraviolett gab Bowen ungefähr 50 neue Linien bis auf λ 214 herab als Kombinationen mit den tiefen Termen ^4S, ^2P und ^2D an und bestimmte die Seriengrenze mit Hilfe von nd-Serien mit drei Termen.

Mit Benutzung von Dingles Messungen, die durch eigene ergänzt wurden, habe ich jetzt 50 neue F III-Linien im langwelligen Bereich identi-

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 179, 597; **92**, 19, 1934. — [2]) B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934. — [3]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927. — [4]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 144, 1929. — [5]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **45**, 82, 1934.

fiziert (Tabelle 1). Die früher bekannten Termsysteme wurden mit $\overline{3\,d}\,^2D_2$ und mit allen 4 p-Termen, mit Ausnahme von ^4S, ergänzt. Durch Identifizierung von vier intensiven Multipletten wurden ferner alle dreiquantigen Terme der $2\,s\,2\,p^3\,^5S_2$-Systeme bestimmt, von denen die Quartetterme durch extrem ultraviolette Linien an die übrigen Systeme angeschlossen wurden, während die Sextetterme (Tabelle 6) in bezug auf einen angenommenen geeigneten Wert von $3\,s'\,^6S$ angegeben werden. Bei näherer Untersuchung ergab sich, daß die beiden entsprechenden Sextettkombinationen als die beiden letzten nicht identifizierten Multiplette in O II, λ 4469 bis 4465 und λ 4146 bis 4141, wiedergefunden[1]) werden konnten. Diese Sextette in O II und F III stellen die höchste Multiplizität dar, die bei Elementen mit einer kleineren Kernladung als 23 beobachtet worden sind. Die relative Intensität der Multiplettkomponenten steht in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie für ein Russell-Saundersches Multiplett. Die Identifizierung von $\overline{\overline{3\,s}}\,^2S - \overline{\overline{3\,p}}\,^2I'$ (Tabelle 1) ist nicht sicher bewiesen; das vorgeschlagene Dublett ist jedoch das einzige, bisher nicht identifizierte Dublett von größerer Intensität, dessen Aufspaltung und Lage mit der betreffenden Kombination in Einklang steht.

In den Tabellen 2 und 3 ist das F III-Spektrum im extremen Ultraviolett nach den neuen Messungen wiedergegeben. Die meisten Linien wurden schon von Bowen gemessen und identifiziert. Da die Aufspaltung der Multiplette jetzt vollständiger ist und die neuen Wellenlängen durchschnittlich etwas sicherer zu sein scheinen, erachtete ich es richtig, hier alle Wellenlängen anzuführen. Die wichtigsten Neuidentifizierungen sind die Kombinationen mit $2\,p'\,^2S$, $2\,p''\,^2P$, $3\,s'\,^4S$, $3\,p'\,^4P$ und $3\,d'\,^4D$. Die Identifizierung höherer Serienterme im Dublettsystem ist in gewissen Fällen unsicher.

Der Übersicht halber wurden in den Tabellen 4 bis 6 alle in F III festgelegten Terme zusammengestellt. Außer in den Fällen, wo die neuen Messungen im extremen Ultraviolett gewisse Berichtigungen veranlaßt haben, wurden sie der Tabelle von Bowen unverändert entnommen. Außerdem wurden 50 neuidentifizierte Terme eingefügt. Unter der Voraussetzung, daß die Grenze $2\,s^2\,2\,p^2\,^3P_0 = 0$ gesetzt wird, lag kein Anlaß vor, Bowens Grenzbestimmung zu verändern. Alle Systeme mit Ausnahme des Sextettsystems sind miteinander wenigstens mit der Genauigkeit verknüpft, welche die Messungsfehler im extremen Ultraviolett gestatten.

[1]) Siehe B. Edlén, Gradualabhandlung, Tabelle 105. Über die neuen Identifizierungen in O II wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Tabelle 1. F III, neu identifizierte langwellige Linien.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
4	†3358,32	29 768,3	$3s'\,^4S_2 - 3p'\,^4P_3$	0	*2727,47	36 653,1	$3d\,^4D_3 - 4p\,^4D_3$
3	†3355,98	29 789,0	$S_2 - P_2$	1	*2718,14	36 779,0	$D_4 - D_4$
2	†3354,34	29 803,6	$S_2 - P_1$				
				0	*2677,42	37 338,2	$3d\,^4D_1 - 4p\,^4P_1$
0	*3156,11	31 675,4	$\overline{3p}\,^2P_2 - \overline{3d}\,^2D_2$	1	*2674,54	37 378,4	$D_2 - P_1$
3	3142,777	31 809,81	$P_1 - D_2$	2	*2668,25	37 466,7	$D_3 - P_2$
2	3003,15	33 288,7	$3p'\,^4P_1 - 3d'\,^4D_{12}$	3	2664,390	37 520,90	$D_4 - P_3$
3	3001,920	33 302,33	$P_2 - D_{23}$				
4	3000,097	33 322,57	$P_3 - D_4$	6	2656,475	37 632,69	$3p'\,^6P_4 - 3d'\,^6D_5$
				3	2656,294	37 635,25	$P_4 - D_4$
6	2999,465	33 329,59	$3s'\,^6S_3 - 3p'\,^6P_2$	5	2653,757	37 671,23	$P_3 - D_4$
6	2997,513	33 351,28	$S_3 - P_3$	4	2653,491	37 675,00	$P_3 - D_3$
8	2994,273	33 387,37	$S_3 - P_4$	2	2653,252	37 678,40	$P_3 - D_2$
				3	2651,958	37 696,78	$P_2 - D_3$
1/2	†2954,37	33 838,3	$3d\,^2D_2 - 4p\,^2D_2$	3†	2651,723	37 700,12	$P_2 - D_2$
4	2920,887	34 226,18	$\overline{3s}\,^2S_1 - \overline{3p}\,^2P_1$	3	2651,550	37 702,58	$P_2 - D_1$
6	2920,538	34 230,27	$S_1 - P_2$				
				2	*2641,24	37 849,7	$3d\,^2F_3 - 4p\,^2D_2$
1/2	†2803,97	35 653,3	$3d\,^2P_1 - 4p\,^2S_1$	3	*2639,47	37 875,1	$F_4 - D_3$
1/2	†2787,38	35 865,4	$P_2 - S_1$				
				0	*2552,29	39 168,7	$3d\,^4F_2 - 4p\,^4D_1$
2	2793,18	35 790,96	$3d\,^2D_2 - 4p\,^2P_1$	1	*2550,89	39 190,2	$F_2 - D_2$
3	2789,352	35 840,07	$D_3 - P_2$	2	*2549,68	39 208,9	$F_4 - D_3$
2	*2787,72	35 861,1	$\overline{3p}\,^2D_2 - \overline{3d}\,^2D_2$	3	*2546,23	39 262,0	$F_5 - D_4$
0	*2783,30	35 918,0	$D_3 - D_2$	00	*2539,58	39 364,8	$F_3 - D_3$
1	*2740,31	36 481,4	$3d\,^4P_2 - 4p\,^4P_1$	1	*2541,03	39 354,1	$\overline{3p}\,^2F_3 - \overline{3d}\,^2D_2$
1–	*2739,11	36 497,4	$P_1 - P_2$				
1/2	2733,8	36 568,3	$P_2 - P_2$	1/2	2419,36	41 320,7	$3d\,^2P_1 - 4p\,^2P_1$
1	*2723,25	36 709,9	$P_3 - P_2$	1	*2397,29	41 701,1	$P_2 - P_2$
1 1/2	*2719,89	36 755,4	$P_2 - P_3$				
3	2709,408	36 897,51	$P_3 - P_3$				

† λ aus Dingles F II-Tabelle; Proc. Roy. Soc. (A) **128**, 600, 1930. — * λ eigene Messung. Übrige λ aus Dingles F III-Tabelle, l. c.

Tabelle 2. F III, gesamtes extrem ultraviolettes Dublettspektrum.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
0	742,69	134 645,7	$*2p'\,^2P_2 - 2p''\,^2P_2$	10	465,113	215 001,5	$2p\,^2P_{21} - 2p'\,^2P_2$
7	630,194	158 681,3	$2p\,^2P_2 - 2p'\,^2D_3$	9	464,284	215 385,4	$P_{21} - P_1$
6	630,131	158 697,1	$P_{12} - D_2$				
				8	430,218	232 440,3	$2p\,^2D_2 - 2p'\,^2P_2$
6	567,794	176 120,3	$2p\,^2D_2 - 2p'\,^2D_3$	11	430,154	232 474,9	$D_3 - P_2$
9	567,737	176 137,9	$D_2 - D_2$	10	429,511	232 822,9	$D_2 - P_1$
10	567,676	176 156,8	$D_3 - D_3$				
6	567,629	176 171,4	$D_3 - D_2$	2	378,603	264 129	$*2p'\,^2D_3 - \overline{3s'}\,^2D_3$
				1	378,563	264 157	$D_2 - D_2$
4	523,661	190 963,2	$*2p'\,^2D_3 - 2p''\,^2P_2$				
3	522,288	191 465,2	$D_2 - P_1$	6	366,391	272 932	$2p\,^2P_{21} - 3s\,^2P_1$
10	508,384	196 701,7	$*2p\,^2P_{12} - 2p'\,^2S_1$	7	365,874	273 318	$P_{21} - P_2$

* Neu identifiziert.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
6	344,388	290 370	$2p\,^2D_2 - 3s\,^2P_1$	8	263,807	379 065	$2p\,^2D - \overline{3d}\,^2F$
4	343,931	290 756	$D_2 - P_2$	6	261,751	382 042	$2p\,^2D_2 - \overline{3d}\,^2D_2$
7	343,892	290 789	$D_3 - P_2$	7	261,716	382 094	$D_3 - D_3$
7	341,924	292 463	$2p\,^2P - \overline{3s}\,^2D$	1	260,782	383 462	$*2p\,^2D_2 - 4s\,^2P_1$
				3	260,498	383 880	$D_3 - P_2$
7	322,685	309 900	$2p\,^2D_2 - \overline{3s}\,^2D_2$			[384 061][1]	$2p\,^2D_2 - \overline{3d}\,^2P_1$
8	322,650	309 933	$D_3 - D_3$	4	260,313	384 153	$D_3 - P_2$
4	311,415	321 115	$*2p\,^2P_{12} - \overline{3s}\,^2S_1$	2	256,890	389 272	$2p\,^2P - \overline{4s}\,^2D$
				1	256,673	389 601	$*2p\,^2P - 4d\,^2P_2$
6	295,886	337 968	$2p\,^2P - 3d\,^2P_2$	1	256,525	389 826	$P - \overline{P_1}$
5	295,710	338 169	$P - {}^2P_1$	1	255,624	391 200	$*2p\,^2P - \overline{3d}\,^2D$
1	295,405	338 518	$P - {}^4D_{32}$	3	254,193	393 402	$2p\,^2P - 4d\,^2D_2$
2	295,365	338 564	$P - {}^4D_1$	4	254,162	393 450	$P - D_3$
5	290,947	343 705	$P - {}^2D_2$	1 d	245,860	406 736	$2p\,^2D - \overline{4s}\,^2D$
6	290,848	343 822	$P - {}^2D_3$	3	245,002	408 160	$2p\,^2D_2 - 4d\,^2F_3$
				4	244,768	408 550	$D_3 - F_4$
4	281,350	355 429	$2p\,^2D_3 - 3d\,^2P_2$	2	244,698	408 667	$*2p\,^2D_3 - \overline{3d}\,^2D_3$
3	281,207	355 610	$D_2 - {}^2P_1$	1 d	243,364	410 907	$2p\,^2D - 4d\,^2D$
1	280,905	355 992	$D_{23} - {}^4D_{123}$				
0	280,811	356 111	$D_3 - {}^4D_4$	0 d	241,118	414 735	$*2p\,^2P - 5d\,^2D$
6	280,010	357 130	$D_2 - {}^2F_3$	2 d	240,730	415 403	$*2p\,^2P - \overline{4d}\,^2D$
7	279,692	357 536	$D_3 - {}^2F_4$	1	240,233	416 263	$*2p\,^2P - \overline{4d}\,^2P$
4	276,895	361 148	$D_2 - {}^2D_2$				
5	276,786	361 290	$D_3 - {}^2D_3$	0	231,371	432 206	$*2p\,^2D - 5d\,^2D$
6	274,260	364 618	$2p\,^2P - \overline{3d}\,^2D$	3	231,100	432 713	$*2p\,^2D - \overline{4d}\,^2F?$
2	273,207	366 023	$*2p\,^2P - 4s\,^2P_1$	2	231,015	432 872	$*2p\,^2D - \overline{4d}\,^2D$
3	272,915	366 414	$P - P_2$	0	230,573	433 702	$*2p\,^2D - \overline{4d}\,^2P$
3	272,758	366 625	$2p\,^2P - \overline{3d}\,^2P_1$	00 d	219,588	455 398	$*2p\,^2D - \overline{5d}\,^2F$
4	272,710	366 690	$P - P_2$				
4	270,675	369 447	$2p\,^2P - \overline{3d}\,^2S_1$	0 d	219,277	456 044	$*2p\,^2D - \overline{5d}\,^2D$

[1]) Von O IV überdeckt.

Tabelle 3. F III, gesamtes extrem ultraviolettes Quartettspektrum.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
12	658,337	151 897,9	$2p\,^4S_2 - 2p'\,^4P_3$	5	256,360	390 076	$2p\,^4S_2 - 3d\,^4D_{32}$
11	656,878	152 235,3	$S_2 - P_2$	7	255,865	390 831	$S_2 - {}^4P_3$
10	656,125	152 410,0	$S_2 - P_1$	6	255,772	390 973	$S_2 - {}^4P_2$
				5	255,725	391 045	$S_2 - {}^4P_1$
[][1])		252 368	$*2p'\,^4P_1 - 3s'\,^4S_2$				
2	395,968	252 546	$P_2 - S_2$	0	240,855	415 188	$*2p\,^4S_2 - 4s\,^4P_1$
3	395,442	252 882	$P_3 - S_2$	[][2])			$S_2 - P_2$
				1	240,550	415 714	$S_2 - P_3$
2	316,998	315 459	$*2p'\,^4P_1 - 3d'\,^4D_{21}$				
3	316,823	315 634	$P_2 - D_3$	5 b	230,117	434 562	$*2p\,^4S_2 - 3p'\,^4P$
4	316,488	315 968	$P_3 - D_4$				
				4	226,166	442 153	$2p\,^4S_2 - 4d\,^4P_3$
6	315,748	316 708	$2p\,^4S_2 - 3s\,^4P_1$	3	226,091	442 300	$S_2 - P_2$
7	315,539	316 918	$S_2 - P_2$	2	226,051	442 378	$S_2 - P_1$
8	315,221	317 238	$S_2 - P_3$				
				1	214,865	465 409	$2p\,^4S_2 - 5d\,^4P_3$
0	256,723	389 525	$*2p\,^4S_2 - 3d\,^2P_2$	1 d	214,804	465 541	$S_2 - P_{21}$

[1]) Von einer Kaliumlinie überdeckt. — [2]) Von einer anderen F III-Linie überdeckt. — *) Neu identifiziert.

Tabelle 4. F III, Dubletterme.

$2p\ ^2P_{1\,2}$	(•) 453 852		$2p'\ ^2S_1$	* 257 150		$2p''\ ^2P_1$	*103 689	
$^2D_2$	(•) 471 290	*— 36*	$^2P_1$	(•) 238 467	*— 384*	$^2P_2$	*104 207	*— 518*
$^2D_3$	(•) 471 326		$^2P_2$	(•) 238 851				
			$^2D_2$	(•) 295 154	*— 16*			
			$^2D_3$	(•) 295 170				

Grenze: $2s^2\ 2p^2\ ^3P_0\ (=0)$; $^3P_1\ (-225)$; $^3P_2\ (-613)$.

$3s\ ^2P_1$	180 920,1			$3d\ ^2P_1$	115 674,3			
$^2P_2$	180 535,6	*384,5*	2,3349	$^2P_2$	115 886,5	*— 212,2*	2,9116	
$4s\ ^2P_1$	* 87 829			$^2D_2$	110 143,9			
$^2P_2$	(•) 87 442	*387*	3,3489	$^2D_3$	110 025,9	*118,0*	2,9877	
				$^2F_3$	114 154,4			
$3p\ ^2S_1$	160 971,6		2,4722	$^2F_4$	113 784,5	*369,9*	2,9382	
$^2P_1$	145 063,8			$4d\ ^2P_1$	* 64 026			
$^2P_2$	144 976,9	*86,9*	2,6045	$^2P_2$	* 64 251	*— 225*	3,9020	
$^2D_2$	149 430,4			$^2D_2$	(•) 60 450			
$^2D_3$	149 040,0	*390,4*	2,5689	$^2D_3$	(•) 60 402	*48*	4,0232	
$4p\ ^2S_1$	* 80 021,1		3,4997	$^2F_3$	(•) 63 130			
$^2P_1$	* 74 352,9			$^2F_4$	(•) 62 776	*354*	3,9472	
$^2P_2$	* 74 185,8	*167,1*	3,6337	$5d\ ^2D_{2\,3}$	* 39 117		4,9858	
$^2D_2$	* 76 304,7							
$^2D_3$	* 75 909,4	*395,3*	3,5925					

Grenze: $2s^2\ 2p^2\ ^1D_2\ (-25\,241)$.

$\overline{3s}\ ^2D_2$	161 390,5			$\overline{3d}\ ^2S_1$	84 412,1			3,0011
$^2D_3$	161 393,8	*— 3,3*	2,3004	$^2P_1$	87 229,4	*60,3*		
$\overline{4s}\ ^2D_{2\,3}$	(•) 64 580		3,3160	$^2P_2$	87 169,1		2,9641	
				$^2D_2$	*89 249,3	*17,4*		
$\overline{3p}\ ^2P_1$	121 059,1			$^2D_3$	89 231,9		2,9373	
$^2P_2$	120 924,8	*134,3*	2,5994	$^2F_3$	92 222,9	*— 51,0*		
$^2D_2$	125 110,9			$^2F_4$	92 273,9		2,8990	
$^2D_3$	125 167,1	*— 56,2*	2,5625	$^2G_4$	90 519,9	*— 3,1*		
$^2F_3$	128 603,8			$^2G_5$	90 523,0		2,9209	
$^2F_4$	128 539,0	*64,8*	2,5342	$\overline{4d}\ ^2P_{1\,2}$	*37 612		3,9640	
				$^2D_{2\,3}$	*38 446		3,9379	
				$^2F_{3\,4}$	*38 600		3,9332	
				$\overline{5d}\ ^2D_{2\,3}$	*15 270		4,9376	
				$^2F_{3\,4}$	*15 916		4,8986	

Grenze: $2s^2\ 2p^2\ ^1S_0\ (-53\,544)$.

$\overline{3s}\ ^2S_1$	*132 737,0		2,3026	$\overline{3d}\ ^2D_{2\,3}$	*62 650	2,9154
$\overline{3p}\ ^2P_1$	* 98 510,8	*4,1*				
$^2P_2$	* 98 506,7		2,5486			

Grenze: $2s\,2p^3\ ^3D_3\ (-147\,841)$; $^3D_2\ (-147\,889)$; $^3D_1\ (-147\,901)$.

$\overline{3s'}\ ^2D_2$	*30 997			
$^2D_3$	*31 041	*— 44*	2,3497	

* Neu identifizierte Terme. — (•) Bowens Termwerte auf Grund neuer Messung etwas korrigiert.

Tabelle 5. F III, Quartetterme.

$2p\,^4S_2$	(•) 505 410		$2p'\,^4P_1$	(•) 353 000,0	*— 174,7*		
			$^4P_2$	(•) 353 174,7	*— 337,4*		
			$^4P_3$	(•) 353 512,1			

Grenze: $2s^2\,2p^2\,{}^3P_0\,(=0)$; $^3P_1\,(-225)$; $^3P_2\,(-613)$.

$3s\,^4P_1$	188 702,7			$3d\,^4P_1$	114 364,8	*— 71,2*	
$^4P_2$	188 491,4	*211,3*		$^4P_2$	114 436,0	*— 141,7*	
$^4P_3$	188 172,5	*318,9*	2,2872	$^4P_3$	114 577,7		2,9281
$4s\,^4P_1$	* 90 222			$^4D_1$	115 291,6	*— 40,1*	
$^4P_2$	—			$^4D_2$	115 331,7	*— 2,6*	
$^4P_3$	* 89 696		3,3070	$^4D_3$	115 334,3	*132,7*	
				$^4D_4$	115 201,6		2,9202
$3p\,^4S_2$	147 933,0		2,5785	$^4F_2$	118 152,7	*108,9*	
$^4P_1$	154 175,9			$^4F_3$	118 043,8	*155,6*	
$^4P_2$	154 081,6	*94,3*		$^4F_4$	117 888,2	*203,7*	
$^4P_3$	153 892,9	*188,7*	2,5282	$^4F_5$	117 684,5		2,8894
$^4D_1$	156 709,5			$4d\,^4P_1$	* 63 032	*— 78*	
$^4D_2$	156 594,6	*114,9*		$^4P_2$	(•) 63 110	*— 147*	
$^4D_3$	156 404,9	*189,7*		$^4P_3$	(•) 63 257		3,9323
$^4D_4$	156 146,0	*258,9*	2,5100	$5d\,^4P_{12}$	(•) 39 869	*— 132*	
$4p\,^4S_2$	—			$^4P_3$	(•) 40 001		4,9313
$^4P_1$	* 77 953,3						
$^4P_2$	* 77 867,6	*85,7*					
$^4P_3$	* 77 680,7	*186,9*	3,5517				
$^4D_1$	* 78 984,0						
$^4D_2$	* 78 853,6	*130,4*					
$^4D_3$	* 78 679,3	*174,3*					
$^4D_4$	* 78 422,5	*256,8*	3,5349				

Grenze: $2s\,2p^3\,{}^5S_2$ (— 74 506).

$3s'\,^4S_2$	*100 632,0		2,3747	$3d'\,^4D_{12}$	*37 539,7	*— 1,0*	
				$^4D_3$	*37 540,7	*— 0,4*	
$3p'\,^4P_1$	* 70 828,4	*— 14,6*		$^4D_4$	*37 541,1		2,9689
$^4P_2$	* 70 843,0	*— 20,7*					
$^4P_3$	* 70 863,7		2,6065				

* Neu identifizierte Terme. — (*) Bowens Termwerte auf Grund neuer Messung etwas korrigiert.

Tabelle 6. F III, Sextetterme.

Grenze: $2s\,2p^3\,{}^5S_2$ (— 74 506).

$3s'\,^6S_3$	113 500,0		2,2920	$3d'\,^6D_1$	42 467,6	*— 2,5*	
				$^6D_2$	42 470,1	*— 3,4*	
$3p'\,^6P_2$	80 170,4	*21,7*		$^6D_3$	42 473,5	*— 3,8*	
$^6P_3$	80 148,7	*36,1*		$^6D_4$	42 477,3	*— 2,6*	
$^6P_4$	80 112,6		2,5273	$^6D_5$	42 479,9		2,9055

Damit kann die Analyse von F III auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen als praktisch abgeschlossen betrachtet werden. Von Dingles Tabelle über 314 Linien bleiben nach Ausschluß von gewissen F II-, F IV-, O II-, O III- und Mg II-Linien kaum noch 60 nicht identifizierte Linien übrig, von denen keine eine größere Intensität als 2 hat. Ein Teil dieser Linien gehört wahrscheinlich anderen Elementen sowie F II und möglicherweise auch F IV an. In dem von Dingles Tabelle umfaßten Bereich sind von F III in erster Linie noch zu suchen $3\overline{d}-\overline{4p}$, $4p-\overline{4d}$ und $4p-5d$. Andeutungen dieser Multiplette liegen vor; sie sind aber so unvollständig, daß keine zuverlässige Identifizierung angegeben werden kann.

F II.. Von F II identifizierte Bowen[1]) zuerst die Multiplette $2p\,^3P-2p'\,^3P$ und $2p\,^3P-3s\,^3S$ im extremen Ultraviolett. Später veröffentlichte Dingle[2]) eine Wellenlängentabelle über 469 Linien von λ 8346 bis 1702, von denen jedoch etwa 30 auch in seine frühere F III-Tabelle aufgenommen worden waren. Dingle gab richtige Identifizierungen für 160 Linien an. Diese Identifizierungen umfaßten insgesamt 82 Terme von allen sechs Systemen, die in F II auftreten können, nämlich Quintette und Triplette mit der Grenze ^4S sowie Triplette und Singulette mit den Grenzen ^2D und ^2P. Von diesen Systemen waren jedoch nur die ^4S-Triplette und die ^2D-Triplette durch Kombinationslinien verknüpft. Bowen[3]) hat kürzlich eine ausführliche Analyse von F II im extremen Ultraviolett mitgeteilt, welche 32 neue Linien umfaßt; er hat auch drei langwellige Singulettlinien identifiziert. Dadurch wurden fünf neue Terme festgelegt, unter diesen die beiden tiefsten Singuletterme, und durch Beziehung auf extrem ultraviolette Linien konnte einerseits ein Anschluß der ^2P-Triplette an die übrigen Triplette und andererseits ein solcher der beiden Singulettsysteme aneinander erreicht werden. Kombinationen zwischen verschiedenen Multiplizitäten konnten hingegen nicht angegeben werden. In Bowens Termtabelle werden Dingles Quintette unverändert angeführt und Dingles übrige Systeme sind mit Beträgen von $+1000$ bis $+3610$ korrigiert.

Der folgende Beitrag zum F II-Spektrum gründet sich hauptsächlich auf Identifizierungen langwelliger Linien, die zum größten Teil der F II-Tabelle von Dingle entstammen. Insgesamt wurden 56 Linien neu identifiziert, von denen 30 Interkombinationen zwischen Singuletten und Tripletten

---

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927. — [2]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 600, 1930. — [3]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **45**, 82, 1934.

sind; außerdem wird die Identifizierung von etwa 40 Linien als $\overline{3}\,d - 4\,f$ vorgeschlagen. Damit wurden außer den $\overline{4}\,f$-Termen 12 neue Terme bestimmt und außerdem eine Verknüpfung mit Hilfe langwelliger Linien von sämtlichen Singulett- und Triplettsystemen erzielt, derzufolge Bowens Werte für die ^2D- und ^2P-Singulette um 920,0 bzw. 916,8 cm^{-1} erhöht und die für die ^2P-Triplette um 9,0 cm^{-1} erniedrigt werden, während die übrigen Triplette unverändert bleiben.

Meine Aufnahme des extrem ultravioletten F II-Spektrums ist etwa von derselben Intensität wie diejenige Bowens und ich habe keine neuen Linien angeben können. Bei den intensiveren Linien zeigen die neuen Messungen etwas bessere gegenseitige Übereinstimmung und ich habe daher in den folgenden Termtabellen die tiefen Terme nach meinen Messungen korrigiert. Die neuen Wellenlängen werde ich später in einer zusammenfassenden Liste über extrem ultraviolette Fluorlinien veröffentlichen.

In Dingles Termtabelle kommt ein Tripletterm vor, der mit $\overline{3}\,s\,^3D$ kombiniert und den er ohne Angabe der Elektronenkonfiguration als $a\,^3P$ bezeichnet. Da seine Realität sicherzustehen scheint und keine andere Erklärungsmöglichkeit vorliegt, habe ich ihn mit $4\,p\,^3P$ identifiziert. Der Termwert ist zwar deutlich kleiner, als einer normalen Serienformel entspricht, aber immerhin nicht so viel kleiner, daß die Identifizierung als unwahrscheinlich betrachtet werden könnte. Dingle gibt ferner einen mit X bezeichneten Singuletterm von ähnlicher Größe wie $\overline{3}\,s\,^1P$ an, der mit den drei $\overline{3}\,p$-Termen kombinieren soll. Dingle weist selbst darauf hin, daß die eine dieser Kombinationen eine deutliche Abweichung vom berechneten Wert zeigt; sie ist daher möglicherweise zu streichen und die beiden übrigen Kombinationen können dann auch mit einem Termwert erklärt werden, welcher der Größe nach einem $\overline{3}\,d$-Term entspricht. Bei meiner Untersuchung hat sich nun ergeben, daß die letztere Alternative richtig ist. Damit ist die gesamte Anzahl $\overline{3}\,d$-Terme identifiziert und es ergab sich die Möglichkeit, die J-Quantenzahlen für die $\overline{3}\,p$- und $\overline{3}\,d$-Terme eindeutig zu bestimmen[1]); nach der Auswahlregel für J sollen nämlich $\overline{3}\,d\,^1P$, $\overline{3}\,d\,^1D$ und $\overline{3}\,d\,^1F$ mit *drei* bzw. *zwei* und *einem* $\overline{3}\,p$-Term kombinieren, woraus sich die Zuordnung nach Tabelle 7 ergibt. Dingles Bezeichnungen für $\overline{3}\,p$ sind somit zu permutieren und Bowens $\overline{3}\,d\,^1D$ muß durch ^1F ersetzt werden. Mit Hilfe der neu identifizierten Kombina-

[1]) Da bei Singuletten $J = L$ ist, wird dadurch auch L bestimmt.

tionen $\overline{3}\,s - \overline{\overline{3}}\,p$ und $\overline{3}\,p - \overline{\overline{3}}\,d$ wird sodann die Bestimmung von J auch auf die $\overline{3}\,p$- und $\overline{3}\,d$-Terme übertragen, wodurch Dingles Bezeichnungen ^1P und ^1F sowohl für $\overline{3}\,p$ als auch $\overline{3}\,d$ vertauscht werden, eine Möglichkeit, die schon Dingle in Betracht gezogen hatte. Da somit die Bezeichnungen fast aller Singulettkombinationen geändert werden müssen, gebe ich in Tabelle 7 eine vollständige Zusammenstellung des langwelligen Singulettspektrums.

Beim Studium der nicht identifizierten Linien in Dingles Wellenlängentabelle fielen besonders die beiden intensiven Gruppen λ 3602 — 3595 und λ 3590 — 3587 auf. In der letzteren Gruppe findet man zwei Differenzen von $\overline{3}\,p\,^3D$ und sie ist unzweifelhaft mit $\overline{3}\,p\,^3D - \overline{\overline{3}}\,d\,^3F$ zu identifizieren (siehe Tabelle 9), wobei Größe und Aufspaltung von $\overline{\overline{3}}\,d\,^3F$ annehmbare Werte erhalten. Das von Dingle für $\overline{3}\,p\,^3D - \overline{3}\,d\,^3F$ vorgeschlagene Triplett ist statt dessen auf $\overline{3}\,d - \overline{4}\,f$ zu beziehen. Die erstere Gruppe λ 3602 — 3595 ist offenbar mit $\overline{3}\,p\,^3F - \overline{3}\,d\,^3G$ zu identifizieren, wobei $\overline{3}\,d\,^3G$ hinsichtlich Größe und Aufspaltung eine zufriedenstellende Analogie mit Ne III erhält, was hingegen bei Dingles Identifizierung der einfachen Linie λ 3704 nicht der Fall ist[1]). Die Kombination $\overline{3}\,p\,^3F - \overline{3}\,d\,^3G$ kann jedoch von den vier Linien der Liniengruppe nur drei erklären und es herrschte eine gewisse Unsicherheit in bezug auf die Identifizierung der einzelnen Komponenten. Eine Klärung dieser Verhältnisse ergab sich aus der Beobachtung, daß eine Differenz im Multiplett exakt mit der Differenz zwischen den beiden intensiven Singulettlinien λ 3710 und 3704 übereinstimmte; mit der Annahme, daß diese Linien $\overline{3}\,p\,^1F_3 - \overline{3}\,d\,^3G_4$ bzw. $\overline{3}\,p\,^1F_3 - \overline{3}\,d\,^1G_4$ darstellen, konnte die schwächste Linie des Multipletts als $\overline{3}\,p\,^3F_3 - \overline{3}\,d\,^1G_4$ erklärt werden. Dadurch war die Verbindung zwischen den Singuletten und Tripletten entdeckt; sie wurde dann durch weitere 28 Interkombinationen bestätigt (Tabelle 8). Es sei darauf hingewiesen, daß $\overline{3}\,d\,^1G_4$ fast genau mit der Gruppe $\overline{3}\,d\,^3G_{345}$ zusammenfällt und daß die beiden unvergleichlich stärksten Interkombinationen von $\overline{3}\,d\,^1G_4$ und $\overline{3}\,d\,^3G_4$ verursacht werden.

In Dingles Tabelle sind zwei Bezeichnungen in der Kombination $\overline{\overline{3}}\,p\,^3P - \overline{\overline{3}}\,d\,^3P$ zu ändern; es ist nämlich $P_0 - P_1$ durch $P_1 - P_0$ und

[1]) Auch T. L. de Bruin hat offenbar aus demselben Grunde die jetzt vorgeschlagene Identifizierung in seiner Arbeit über Ne III (ZS. f. Phys. **77**, 505, 1932) implizite angegeben.

Tabelle 7. F II, langwellige Singulettlinien.

I	λ	ν	Kombination
0	5589,31	17 886,3	$3p\ ^1S - 3d\ ^1P$
2	5173,16	19 325,2	$2p'\ ^1P - 3p\ ^1D$
3	5001,98	19 986,5	$3p\ ^1D - 3d\ ^1D$
5	4933,25	20 265,0	$3p\ ^1D - 3d\ ^1F$
7	4859,37	20 573,1	$3s\ ^1D - 3p\ ^1P$
2	4734,37	21 116,2	$3p\ ^1D - 3d\ ^1P$
10	4299,177	23 253,75	$3s\ ^1D - 3p\ ^1F$
2	4192,62	23 844,7	* $3p\ ^1D - 3d\ ^1D$
2	4126,96	24 224,1	$3p\ ^1D - 4s\ ^1D$
6	4083,919	24 479,39	$3p\ ^1D - 3d\ ^1F$
2	3952,26	25 294,9	$3p\ ^1D - 3d\ ^1P$
4	3739,60	26 733,2	$2p'\ ^1P - 3p\ ^1S$
8	3704,51	26 986,5	*$3p\ ^1F - 3d\ ^1G$
5	3679,67	27 168,7	*$3p\ ^1P - 3d\ ^1D$
2	3577,23	27 946,6	$3p\ ^1F - 3d\ ^1D$
8	3541,937	28 225,11	$3p\ ^1F - 3d\ ^1F$
6	3522,883	28 377,75	$3s\ ^1P - 3p\ ^1P$
2	3493,215	28 618,76	$3p\ ^1P - 3d\ ^1P$
7	3264,16	30 626,9	$3p\ ^1P - 3d\ ^1D$
10	3202,740	31 214,28	$3s\ ^1D - 3p\ ^1D$
6	3153,492	31 701,73	$3s\ ^1P - 3p\ ^1D$
5	3147,965	31 757,38	$3p\ ^1P - 3d\ ^1P$
4r	3106,16	32 184,8	$3p\ ^1F - 4s\ ^1D$
$1^1/_2$	†2982,13	33 523,3	*$3p\ ^1P - 3d\ ^1S$
3	2867,30	34 865,8	$3p\ ^1P - 4s\ ^1D$
0	††2739,63	36 490,5	*$3p\ ^1D - 3d\ ^1D$
5	†2692,790	37 125,2	*$3p\ ^1D - 3d\ ^1F$
4	2556,10	39 110,3	$3s\ ^1P - 3p\ ^1S$
4	†2466,162	40 536,60	*$3s\ ^1D - 3p\ ^1P$
3	†2279,36	43 858,3	*$3s\ ^1D - 3p\ ^1P$
[5] [1])	†2217,34	45 085,0	*$3p\ ^1F - 3d\ ^1F$

† λ nach Dingles F III-Tabelle. — †† λ eigene Messung. — * Neu identifiziert. — [1]) Auch F III.

Tabelle 8. F II, Singulett-Triplettinterkombinationen.

I	λ	ν	Kombination
0	4738,0	21 100,2	$3s\ ^1D_2 - 3p\ ^3D_1$
$^1/_2$	3837,59	26 050,6	$3s\ ^3P_0 - 3p\ ^1P_1$
$^1/_2$	3827,68	26 118,1	$3p\ ^3P_1 - 3d\ ^1D_2$
1	3781,63	26 436,1	$3s\ ^3D_2 - 3p\ ^1F_3$
0	3753,3	26 635,4	$3p\ ^1F_3 - 3d\ ^3F_3$

I	λ	ν	Kombination
1	3752,36	26 642,4	$\overline{3\,p}\,^1F_3 - \overline{3\,d}\,^3F_4$
4	3710,365	26 943,89	$\overline{3\,p}\,^1F_3 - \overline{3\,d}\,^3G_4$
1/2	3706,63	26 971,1	$\overline{3\,p}\,^3P_0 - \overline{3\,d}\,^1P_1$
00	3672,8	27 219,6	$\overline{3\,p}\,^3P_0 - \overline{3\,d}\,^1P_1$
0	3668,9	27 248,6	$\overline{3\,p}\,^3P_1 - \overline{3\,d}\,^1P_1$
1/2	3656,50	27 340,8	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3P_2$
5	3595,917	27 801,42	$\overline{3\,p}\,^3F_3 - \overline{3\,d}\,^1G_4$
0	3563,87	28 051,4	$\overline{3\,p}\,^3D_1 - \overline{3\,d}\,^1D_2$
1/2	3445,68	29 013,6	$\overline{3\,p}\,^3P_1 - \overline{3\,d}\,^1S_0$
0	3442,5	29 040,2	$\overline{3\,p}\,^3F_3 - \overline{3\,d}\,^1F_3$
1	3433,69	29 114,9	$\overline{3\,p}\,^3D_3 - \overline{3\,d}\,^1G_4$
1 1/2	3410,82	29 310,0	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3F_2$
1	3393,40	29 460,5	$\overline{3\,p}\,^3S_1 - \overline{3\,d}\,^1D_2$
1/2	3348,43	29 856,2	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3D_2$
1/2	3346,41	29 874,2	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3D_1$
1/2	3324,13	30 074,5	$\overline{3\,p}\,^3D_3 - \overline{3\,d}\,^1D_2$
2	3321,30	30 100,1	$\overline{3\,p}\,^3D_1 - \overline{3\,d}\,^1D_2$
1/2	3239,91	30 856,2	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3P_1$
0	3238,10	30 873,4	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3P_0$
1/2	3215,10	31 094,2	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3D_3$?[1]
1/2	3214,67	31 098,4	$\overline{3\,p}\,^1P_1 - \overline{3\,d}\,^3D_2$?[2]
1	3201,17	31 229,6	$\overline{3\,p}\,^3D_1 - \overline{3\,d}\,^1P_1$
1	3162,42	31 612,3	$\overline{3\,s}\,^1D_2 - 4\,p\,^3P_2$
0	2904,61	34 418,0	$\overline{3\,s}\,^3D_2 - \overline{3\,p}\,^1D_2$
0	†2522,5	39 631,3	$\overline{3\,s}\,^1D_2 - \overline{3\,p}\,^3D_3$

† λ nach Dingles F III-Tabelle. — [1]) $\overline{\overline{4\,s}}\,^3P_2$?. — [2]) $\overline{\overline{4\,s}}\,^3P_1$?.

Tabelle 9.

F II, neu identifizierte Triplett- und Quintettlinien.

I	λ	ν	Kombination
0	4576,1	21 846,5	$3\,p\,^3P_2 - \overline{\overline{3\,s}}\,^3P_2$
8	3602,85	27 747,9	$\overline{3\,p}\,^3F_4 - \overline{3\,d}\,^3G_5$
7	3601,403	27 759,07	$F_3 - G_4$
7	3598,704	27 779,89	$F_2 - G_3$
7	3590,63	27 842,4	$\overline{\overline{3\,p}}\,^3D_3 - \overline{\overline{3\,d}}\,^3F_4$
6	3589,345	27 852,31	$D_2 - F_3$
5	3587,980	27 862,91	$D_1 - F_2$
3	3587,42	27 867,3	$D_3 - F_3$
3	3587,13	27 869,5	$D_2 - F_2$

I	λ	ν	Kombination
1 n	3396,63	29 432,5	$\overline{3\,p}\,^3P_1 - 3\overline{d}\,^3D_3$? [1]
1 n	3120,12	32 040,8	$\overline{3\,p}\,^3F_4 - \overline{4\,s}\,^3D_3$
$^1/_2$ n	3118,69	32 055,5	$F_3 - D_2$
0 n	3117,75	32 065,1	$F_2 - D_1$
3 r	2988,45	33 452,4	$3\,d\,^5D - 5\,f\,^5F$
2 [3])	†2497,72	40 024,5	$4\,p\,^3P_2 - 3\overline{d}\,^3D_{21}$? [2])
1 [3])	†2496,79	40 039,4	$P_1 - D_3$? [1])
$^1/_2$	†2334,99	42 813,6	$\overline{3\,s}\,^3D_3 - 3\overline{p}\,^3D_3$
1	†2334,12	42 829,5	$D_2 - D_2$
2	†2333,78	42 835,8	$D_3 - D_3$

[1]) $\overline{4\,s}\,^3P_2$?. — [2]) $4\,s\,^3P_{10}$?. — [3]) B I?. — † λ nach Dingles F III-Tabelle.

Tabelle 10. F II, Singuletterme.

$2\,p\,^1S_0$	(•) 237 271	$2\,p'\,^1P_1$	42 585,2	$2\,p''\,^1S_0$	—
$^1D_2$	(•) 261 317				

Grenze: $2\,s^2\,2\,p^3\,^2D_3$ (— 34 084).

$\overline{3\,s}\,^1D_2$	67 120,4	2,0826	$\overline{3\,d}\,^1S_0$	*13 023,8	3,0525
$\overline{4\,s}\,^1D_2$	11 681,8	3,0969	$^1P_1$	14 789,9 (^1F)	2,9968
			$^1D_2$	15 920,0	2,9627
$\overline{3\,p}\,^1P_1$	46 547,1 (^1F)	2,3332	$^1F_3$	15 641,5 (^1P)	2,9711
$^1D_2$	35 906,3	2,5043	$^1G_4$	*16 880,1	2,9347
$^1F_3$	43 866,6 (^1P)	2,3729			

Grenze: $2\,s^2\,2\,p^3\,^2P_2$ (— 51 558).

$\overline{3\,s}\,^1P_1$	54 962,0	2,0299	$\overline{3\,d}\,^1P_1$	— 2034,6	2,9771
			$^1D_2$	* — 584,5	2,9345
$\overline{3\,p}\,^1S_0$	15 851,8 (^1D)	2,5518	$^1F_3$	— 1219,2 (^1D)	2,9529
$^1P_1$	26 584,2 (^1S)	2,3701			
$^1D_2$	23 260,2 (^1P)	2,4221			

* Neu identifiziert. Bei jetzt geänderten Bezeichnungen sind die früheren eingeklammert. — (•) Bowens Terme auf Grund neuer Messung etwas korrigiert.

Tabelle 11. F II, Tripletterme.

$2\,p\,^3P_0$	(•) 281 699,6		$2\,p'\,^3P_0$	(•) 116 909,2	
$^3P_1$	(•) 281 848,4	— *148,8*	$^3P_1$	(•) 117 083,1	— *173,9*
$^3P_2$	(•) 282 190,2	— *341,8*	$^3P_2$	(•) 117 392,5	— *309,4*

Grenze: $2s^2\,2p^3\,{}^4S_2$ (= 0).

$3s\,{}^3S_1$	99 325,0		2,1022	$3d\,{}^3D_1$	50 126,02		
$4s\,{}^3S_1$	45 228,57		3,1152	$^3D_2$	50 125,22	*0,80*	
				$^3D_3$	50 123,14	*2,08*	2,9593
$3p\,{}^3P_0$	74 487,29			$4d\,{}^3D_3$	(•) 28 174		3,9468
$^3P_1$	74 490,29	*3,00*					
$^3P_2$	74 485,59	*4,70*	2,4275	$4f\,{}^3F$	27 642,9		3,9847
$4p\,{}^3P_0$	35 535,10						
$^3P_1$	35 527,65	*7,45*	$(a\,{}^3P)$				
$^3P_2$	35 507,53	*20,12*	3,5158				

Grenze: $2s^2\,2p^3\,{}^2D_3$ (− 34 084); ${}^2D_2$ (− 34 120).

$\overline{3}s\,{}^3D_1$	70 289,48			$\overline{3}d\,{}^3S_1$	15 829,51		2,9655
$^3D_2$	70 302,51	*13,03*		$^3P_0$	15 673,85		
$^3D_3$	70 323,58	*21,07*	2,0504	$^3P_1$	15 691,08	*17,23*	
$\overline{4}s\,{}^3D_1$	*12 615,7			$^3P_2$	15 735,93	*44,85*	2,9683
$^3D_2$	*12 626,0	*10,3*		$^3D_1$	16 673,06		
$^3D_3$	*12 641,5	*15,5*	3,0649	$^3D_2$	16 691,46	*18,40*	
				$^3D_3$	16 717,50	*26,04*	2,9394
$\overline{3}p\,{}^3P_0$	42 010,29			$^3F_2$	17 237,08	*5,51*	
$^3P_1$	42 036,86	*26,57*		$^3F_3$	17 231,57	*7,28*	
$^3P_2$	42 097,10	*60,24*	2,4003	$^3F_4$	17 224,29		2,9249
$^3D_1$	46 019,85			$^3G_3$	*16 900,9		
$^3D_2$	46 017,13	*2,72*		$^3G_4$	*16 922,4	*21,5*	
$^3D_3$	45 994,63	*22,50*	2,3412	$^3G_5$	*16 934,4	*12,0*	2,9332
$^3F_2$	44 680,83						
$^3F_3$	44 681,48	*0,65*					
$^3F_4$	44 682,29	*0,81*	2,3606				

Grenze: $2s^2\,2p^3\,{}^2P_{21}$ (− 51 558).

$\overline{\overline{3}}s\,{}^3P_0$	52 635,10			$\overline{\overline{3}}d\,{}^3P_0$	− 706,8		
$^3P_1$	52 637,76	*2,66*		$^3P_1$	− 723,2	*16,4*	
$^3P_2$	52 639,37	*1,61*	2,0524	$^3P_2$	− 757,7	*34,5*	2,9395
				$^3D_1$	− 4517,1		
$\overline{\overline{3}}p\,{}^3S_1$	28 877,0		2,3360	$^3D_2$	− 4516,4	*0,7*	
$^3P_0$	24 936,3			$^3D_3$	− 4511,7	*4,7*	3,0545
$^3P_1$	24 921,4	*14,9*		$^3F_2$	* − 396,7		
$^3P_2$	24 897,5	*23,9*	2,3960	$^3F_3$	* − 379,5	*17,2*	
$^3D_1$	27 466,24			$^3F_4$	* − 354,5	*25,0*	2,9279
$^3D_2$	27 472,84	*6,60*					
$^3D_3$	27 487,90	*15,06*	2,3564				

* Neu identifiziert. — (•) Bowens Terme auf Grund neuer Messung etwas korrigiert.

Tabelle 12.

	$2p\,{}^1D - 2p'\,{}^1P$		$\overline{3}s\,{}^1D - \overline{3}s\,{}^1P$		$(\overline{3}s\,{}^1D - \overline{3}s\,{}^1P) - (2p\,{}^2D_3 - 2p\,{}^2P_2)$
O I	—		13 255		− 404
F II	218 734	*44 904*	12 158		− 5316
	*206 356	*57 282	*24 535		*7061
Ne III	263 638	*49 216*	21 893	*3496*	738
Na IV	312 854	*48 704*	25 389	*3665*	466
Mg V	361 558	*48 682*	29 054	*3835*	372
Al VI	410 240		32 889		368

* Nach Umtausch der Bezeichnungen $2p'\,{}^1P$ und $\overline{3}s\,{}^1P$.

$P_1 - P_1$ durch $P_0 - P_1$ zu ersetzen. Es ist ferner zu bemerken, daß Dingles Identifizierung von $3\,d\,^3D$ diesem Term einen unnormal kleinen Wert gibt, während die Termgruppe hinsichtlich Größe, Aufspaltung und Kombinationen sehr gut als $4\,s\,^3P$ passen würde. Ich habe jedoch keinen anderen Term für $3\,d\,^3D$ finden können und behalte daher Dingles Bezeichnung einstweilen bei.

In Tabelle 10 und 11 wurden alle Singulett- und Tripletterme, mit Ausnahme der $4\,f$-Terme, zusammengestellt. Die verschiedenen Systeme wurden, wie schon oben erwähnt, durch geeignete Verschiebung von Bowens und Dingles Werten exakt verknüpft. Die Grenzbestimmung ist immer noch unsicher, da keine Terme mit höherer Quantenzahl als 4 beobachtet worden sind. Möglicherweise ist das ganze System um etwa 200 cm^{-1} zu vermindern, wofür unter anderem der Umstand spricht, daß $4\,f\,^3F$ wie die übrigen Tripletterme etwas kleiner als der entsprechende Quintetterm sein sollte. Hinsichtlich der Quintette werden Dingles absolute Werte durch die Identifizierung von $3\,d\,^5D - 5\,f\,^5F$ (Tabelle 9) bestätigt, welche $5\,f\,^5F = 17580$ und $n^* = 4{,}997$ in guter Übereinstimmung mit $n^* = 3{,}996$ für $4\,f\,^5F$ ergibt. Interkombinationen zwischen Quintetten und anderen Systemen können nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Man erhält allerdings mehrere Koinzidenzen, wenn man die Triplette im Verhältnis zu Dingles Quintettwerten um 271 cm^{-1} verkleinert; es kann sich aber dabei auch um einen Zufall handeln.

Die Klassifizierung von $2\,p'\,^1P$ und $3\,s\,^1P$ ist in Tabelle 10 dieselbe wie bei Dingle und Bowen. Es sei jedoch betont, daß ebenso große Wahrscheinlichkeit für eine vertauschte Bezeichnung vorliegt. Beim Vergleich mit homologen Spektren (siehe Tabelle 12) ergibt sich, daß beide Alternativen deutlich vom Gesetz der irregulären Dublette abweichen und daß sich ein Mittelwert aus ihnen für beide Terme am besten in die homologe Reihe einfügen würde.

Dingles Wellenlängentabelle für F II enthält im Bereich 4700 bis 4200 nahezu 100 Linien, die fast alle diffus sind und von denen mit Ausnahme der Kombinationen $3\,d\,^3D - 4\,f\,^3F$ und $3\,d\,^5D - 4\,f\,^5F$ sowie einer Sigulettlinie keine Identifizierungen vorliegen. Wenn diese Linien mit den verschiedenen $3\,d$-Termen kombiniert werden, erhält man eine große Anzahl Termwerte mit zwei oder mehreren Kombinationen, die der Größe nach $4\,f$-Termen entsprechen. Daraus ergibt sich, daß ein wesentlicher Teil der Linien von Übergängen $3\,d - 4\,f$ gebildet werden. Bei Rücksichtnahme

auf die Liniendichte und die verhältnismäßig großen Meßfehler ist jedoch zu erwarten, daß viele von diesen Koinzidenzen auf einen Zufall zurückzuführen sind; dies ergibt sich auch daraus, daß man bei Annahme von 0,5 bis 0,8 cm^{-1} als Fehlergrenzen eine bedeutend größere Anzahl Termwerte erhalten kann, als für die Gruppe $\overline{4\,f}$ theoretisch möglich ist. Die Identifizierung wird außerdem noch dadurch erschwert, daß viele $\overline{4\,f}$-Terme einander sehr nahe liegen, und auch dadurch, daß hier nur die Auswahlregel für J als gültig angenommen werden kann. In Tabelle 13 wurde ein Vorschlag zur Identifizierung von $\overline{4\,f}$-Termen zusammengestellt, der fast 40 Linien und 12 oder möglicherweise noch mehrere benachbarte Termwerte umfaßt. Ein Teil der noch übrigen diffusen Linien stammt höchstwahrscheinlich auch von $\overline{\overline{3\,d}} - \overline{\overline{4\,f}}$; eine Identifizierung für diese kann jedoch nicht angegeben werden.

Von den 469 Linien in Dingles F II-Tabelle verbleiben jetzt noch etwa 200 als nicht identifiziert; von diesen hat jedoch keine eine größere Intensität als 4 und nur 13 haben eine größere Intensität als 1. Ein bedeutender Anteil der nicht identifizierten Linien stammt sicher von Verunreinigungen, besonders Al, Si, Cl, Ar und K, auf welche Möglichkeit schon Dingle hingewiesen hat.

F I. Bowen[1]) identifizierte im extremen Ultraviolett $2\,p\,^2P - 3\,s\,^2P$ und beobachtete außerdem ein Dublett λ 809 bis 806, das er als eine Kombination mit einem 3 d-Term betrachtete. Durch Annahme des Wertes 13000 für den vermuteten 3 d-Term ergab sich $2\,p\,^2P = 136900$. In seiner neuesten Arbeit über F I will Dingle[2]) das genannte Dublett mit $2\,p\,^2P - 2\,p'\,^2S$ identifizieren; mit Hilfe einer Serienformel für $2\,p\,^2P$ und $3\,p\,^2P$ findet er für den Grundterm $2\,p\,^2P_2$ den Wert 150959.

Durch Extrapolation der effektiven Kernladungen für die jetzt bekannten 3 s- und 3 p-Terme in Ne II, Na III usw. habe ich die absoluten Werte der F I-Terme mit einer Annäherung von etwa 500 cm^{-1} ermittelt. Nach dieser Bestimmung müssen Bowens Terme um etwa 3500 erhöht werden; demzufolge ist es ausgeschlossen, daß λ 809 bis 806 von 3 d verursacht sein kann. Aus einer Extrapolation von $2\,p\,^2P - 2\,p'\,^2S$, welcher Übergang jetzt in Ne II, Na III, ..., Si VI bekannt ist, ergibt sich, daß auch dieser Übergang für λ 809 bis 806 nicht in Betracht kommen kann. Wenn man aber die Grenzdifferenz $^3P_2 - {}^1D_2$, welche nach der obigen Analyse von F II exakt bekannt ist, zu dem durch das Dublett definierten

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927. — [2]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 407, 1928.

Tabelle 13. Vorschlag zu einer Klassifizierung von $\overline{3d}-\overline{4f}$ in F II.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
0 n	4707,9	21 235,0	$^1P_1$ + 6445,1	3 n	4317,3	23 156,2	$^3D_3$ + 6438,7
0	4701,3	21 264,8	$^1P_1$ + 6474,9				$^3D_2$ + 6464,7
2 n	4527,3	22 081,9	$^1F_3$ + 6440,4	1/2 n	4315,3	23 166,9	$^3D_2$ + 6475,4
1 1/2 n	4522,1	22 107,3	$^1F_3$ + 6465,8	1/2 n	4312,1	23 184,1	$^3D_3$ + 6466,6
0 n	4520,3	22 116,1	$^1F_3$ + 6474,6	0 n	4287,5	23 317,1	$^1G_4$ + 6437,0
1/2 n	4518,4	22 125,4	$^1F_3$ + 6483,9	1 n	4285,3	23 329,1	$^1G_4$ + 6449,0
1/2 n	4510,2	22 165,6	$^3P_1$ + 6474,5	1 n	4282,0	23 347,0	$^1G_4$ + 6466,9
1 n	4507,0	22 181,3	$^3P_2$ + 6445,4	0 n	4281,3	23 350,9	$^1G_4$ + 6470,8
1 n	4500,9	22 211,4	$^3P_2$ + 6475,5	4 n	4278,89	23 364,0	$^1G_4$ + 6483,9
1/2 r	4488,2	22 274,2	$^3S_1$ + 6444,7				$^3G_5$ + 6437,1
1/2 n	4486,5	22 282,6	$^3P_2$ + 6546,7	6 n	4277,51	23 371,5	$^3G_4$ + 6449,1
1/2 n	4471,1	22 359,4	$^1D_2$ + 6439,4				$^3G_3$ + 6470,6
1 n	4469,9	22 365,4	$^1D_2$ + 6445,4	8 n	4275,21	23 384,1	$^3G_5$ + 6449,7
0 n	4467,9	22 375,9	$^3S_1$ + 6546,4	1 n	4271,1	23 406,6	$^3G_4$ + 6484,2
1/2 n	4466,2	22 384,4	$^1D_2$ + 6464,4	4 n	4225,12	23 661,3	$^3F_4$ + 6437,0
1 n	4464,0	22 395,4	$^1D_2$ + 6475,4	1 n	4223,7	23 669,2	$^3F_3$ + 6437,6
1/2 n	4322,0	23 131,0	$^3D_2$ + 6439,5	1/2 n	4223,4	23 670,9	$^3F_2$ + 6439,3
0 n	4321,0	23 136,4	$^3D_2$ + 6444,9	0 n	4223,0	23 673,1	$^3F_4$ + 6448,8
1/2 n	4318,9	23 147,6	$^3D_1$ + 6474,5	1 n	4218,6	23 697,8	$^3F_3$ + 6466,2
				1 1/2 n	4217,9	23 701,7	$^3F_3$ + 6470,1
							$^3F_2$ + 6464,6
				0 n	4217,0	23 706,8	$^3F_3$ + 6475,2

Tabelle 14. Neue Messung von $2p\ ^2P-3s\ ^2P$ in F I.

I	λ	ν			Kombination
00	958,528	104 326,6	326,8		$2p\ ^2P_1-3s\ ^2P_2$
0	955,535	104 653,4		405,5	P_1-P_1
1	954,817	104 732,1	325,7	404,4	P_2-P_2
00	951,857	105 057,8			P_2-P_1

Tabelle 15. F I, Terme.

$2p\ ^2P_1$	140 149,5		$2p'\ ^2S_1$	[− 28 000]	
$^2P_2$	140 553,5	*− 404,0*			

Grenze: $2s^2\ 2p^4\ ^3P_2$ (= 0); $^3P_1$ (− 342); $^3P_0$ (− 491).

$3s\ ^2P_1$	35 496,1			$3p\ ^2S_1$	22 147,2		2,2259
$^2P_2$	35 821,4	*− 325,3*	1,7502	$^2P_1$	21 470,8		
$^4P_1$	37 712,36			$^2P_1$	21 615,8	*− 145,0*	2,2531
$^4P_2$	37 872,31	*− 159,95*		$^2D_2$	22 679,9		
$^4P_3$	38 147,00	*− 274,69*	1,6960	$^2D_3$	22 929,9	*− 250,0*	2,1876
				$^4S_2$	22 125,00		2,2270
Grenze: $2s^2\ 2p^4\ ^1D_2$ (− 20876).				$^4P_1$	24 409,2		
				$^4P_2$	24 511,9	*− 102,7*	
$3\overline{s}\ ^2D_2$	16 632	*6*		$^4P_3$	24 634,8	*− 122,9*	2,1105
$^2D_3$	16 626		1,7106	$^4D_1$	23 160,94		
				$^4D_2$	23 244,32	*− 83,38*	
Grenze: $2s^2\ 2p^4\ ^1S_0$ (− 44 922).				$^4D_3$	23 388,83	*− 144,51*	
				$^4D_4$	23 565,44	*− 176,61*	2,1579
$\overline{3s}\ ^2S_1$	[− 8000]						

Termwert addiert, erhält man einen Term, der $3s\,{}^4P$ sehr nahe liegt; man darf daher λ 809 bis 806 sicher mit $2p\,{}^2P - \overline{3s}\,{}^2D$ identifizieren. Da die Aufspaltung von $\overline{3s}\,{}^2D$, in Übereinstimmung mit den homologen Spektren, ganz geringfügig (etwa 6 cm^{-1}) wird, muß Dingles Identifizierung der $\overline{3s} - \overline{3p}$-Kombinationen, denen zufolge sich für $\overline{3s}\,{}^2D$ $\Delta\nu = 116{,}2\ cm^{-1}$ ergeben müßte, wenigstens teilweise verworfen werden.

Alle mit Sicherheit bekannten F I-Terme und geschätzte Werte von $2p'\,{}^2S$ und $\overline{\overline{3s}}\,{}^2S$ wurden in Tabelle 15 zusammengestellt. Da weder 3 d-Terme noch solche mit $n > 3$ bestimmt worden sind, muß man sich bei der Grenzbestimmung auf die oben angeführte, verhältnismäßig unsichere Extrapolierung der 3 s- und 3 p-Terme stützen. Alle Terme mit der Grenze ${}^3P$ in Tabelle 15 sind die um 10400 cm^{-1} verkleinerten Werte von Dingle. Der Anschluß des Terms $2p\,{}^2P$ erfolgte mit Hilfe der Linien in Tabelle 14. Als Ionisationspotential für F I erhält man $140553{,}5 \cdot 1{,}2336 \cdot 10^{-4} = 17{,}34$ Volt.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1934.

Absolute Wellenlängenbestimmung der Al $K\alpha_{1,2}$-Linie nach der Plangittermethode.

Von **Erik Bäcklin** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1934.)

Eine modifizierte Methode zur Bestimmung von Röntgenwellenlängen mit geritztem Plangitter wird beschrieben; die Methode gibt nach dieser Modifikation bedeutend größere Präzision als früher. Der nach der neuen Methode bestimmte Wellenlängenwert der Al $K\alpha_{1,2}$-Linie liegt innerhalb der früher angegebenen Fehlergrenzen der älteren Bestimmung; er ist $\lambda = 8{,}3395$ Å. Bei Kombination dieser Ergebnisse mit denen der Kristallmethode erhält man unter anderem einen neuen Wert für die Ladung des Elektrons $e = 4{,}805 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.

Im Jahre 1928 beschrieb ich eine Methode[1]) zur absoluten Bestimmung von Röntgenwellenlängen mit Benutzung eines geritzten optischen Plangitters unter streifendem Einfall. Schon damals betonte ich, daß eine weitere Verfeinerung der Methode im Bereich der Möglichkeit liegen müsse, und zwar einerseits durch Ausschaltung gewisser angegebener Fehlerquellen durch eine einfache Abänderung der Methode und andererseits durch Verbesserung der meßtechnischen Hilfsmittel. Aus den damals erhaltenen Resultaten ergab sich unzweideutig ein Unterschied zwischen den nach dieser Methode in absoluter Skale gefundenen Wellenlängen und den nach der gewöhnlichen Kristallmethode in der sogenannten Kristallskale erhaltenen, welche auf die berechneten Werte der Gitterkonstanten von Kalkspat bzw. Steinsalz bezogen sind. Der in der absoluten Skale erhaltene Wellenlängenwert war etwa $1{,}5^0/_{00}$ höher als der entsprechende Wert in der Kristallskale. Dieser Unterschied war bedeutend größer als man bei Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen Fehlergrenzen für die in die Berechnung der Gitterkonstante eingehenden physikalischen Konstanten erwarten konnte, nämlich $\sim 0{,}33^0/_{00}$.

Alle später nach dieser Methode ausgeführten Präzisionsmessungen[2]) haben entsprechende Abweichungen ergeben, wobei natürlich die Größe der Differenz zwischen den Werten in den beiden Skalen etwas variierte. Mit Rücksicht auf die durch diese Ergebnisse ausgelöste Diskussion und in Anbetracht ihrer Bedeutung für gewisse fundamentale physikalische Konstanten schien es mir von Interesse zu sein, die Möglichkeiten der Methode

---

[1]) E. Bäcklin, Dissertation Upsala Univ. Årsskrift, 1928. — [2]) Siehe z. B J. A. Bearden, Phys. Rev. (2) **33**, 1088, 1929; **37**, 1210, 1931; J. M. Cork, ebenda **35**, 128, 1456, 1930.

eingehend weiterzuverfolgen. Diese Überprüfungsarbeiten, die mit gewissen, durch berufliche Tätigkeit bedingten Unterbrechungen seit 1928 liefen, haben nun zu einer etwas modifizierten Methode geführt, die noch besser für Präzisionsmessungen von Röntgenwellenlängen geeignet ist. Im folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung dieser neuen Methode, deren Prinzip sich von dem der früheren nur wenig unterscheidet.

Die Methode. In Fig. 1 ist das Prinzip der Methode schematisch veranschaulicht, L ist die Strahlungsquelle, d. h. der Brennfleck auf der Anti-

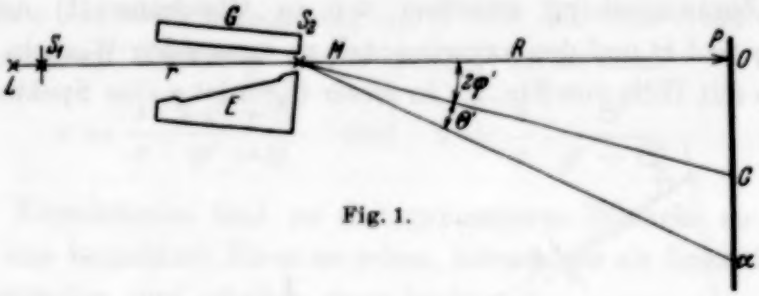


Fig. 1.

kathode. Das von dort ausgehende Strahlungsbündel wird durch den Spalt S_1 des Spektrographen begrenzt. G ist das auf der einen Fläche eines rechtwinkligen Glasprismas geritzte Gitter; die Furchen sind parallel der Kante des Prismas und der geritzte Teil der Fläche reicht bis an diese Kante. E ist eine optisch geschliffene, scharfe Stahlschneide, welche die effektive Gitterfläche begrenzt. Die photographische Platte P wird so einjustiert, daß sie vom direkten Strahlenbündel LO senkrecht getroffen wird. M ist der Mittelpunkt des Spaltes zwischen der Gitterkante und der Schneide E, MC das direkt reflektierte Strahlenbündel und α eine Spektrallinie. Die übrigen Bezeichnungen sind unmittelbar aus der Figur verständlich.

Um alle Möglichkeiten zur Erzielung höchster Präzision auszunutzen, ist es wertvoll, den Abstand R zwischen Gitter und Platte genau messen zu können. Es ist außerdem von Bedeutung, sowohl das direkte Bild O als auch das Zentralbild C und die Spektrallinie α auf derselben Platte zu registrieren. Die neue Methode gestattet nun die drei Linien O, C und α auf *einer* Platte aufzunehmen und außerdem kann R, d. h. der Abstand MO sehr genau gemessen werden. Um immer mit gleichem R zu arbeiten, wird das Gitter G und die Stahlschneide E auf einem Gittertisch derart einjustiert, daß der Punkt M in der Drehungsachse des Gitters (durch M, senkrecht zur Ebene der Figur) liegt. Die Gitterfurchen, die Schneide E und die Kante des Gitters (des Prismas) sind parallel mit der Drehungsachse durch M. Die Winkel $2\,\varphi'$ und $2\,\varphi' + \Theta'$ in Fig. 1 werden experi-

mentell aus dem Abstand R und den Abständen OC und $O\alpha$ auf der Platte bestimmt.

Die Wellenlänge wird aus der gewöhnlichen Gittergleichung berechnet, welche für diesen Zweck schon in meiner früheren Arbeit die Form

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\frac{2\varphi + \Theta}{2} \cdot \sin\frac{\Theta}{2} \qquad (1)$$

erhalten hat, wo n die Ordnungszahl des Spektrums und d die Gitterkonstante bedeuten.

Der Zusammenhang zwischen den in Gleichung (1) auftretenden Winkeln φ und Θ und den experimentell zu messenden Winkeln φ' und Θ' ergibt sich mit Hilfe von Fig. 2. In dieser Figur ist α eine Spektrallinie und

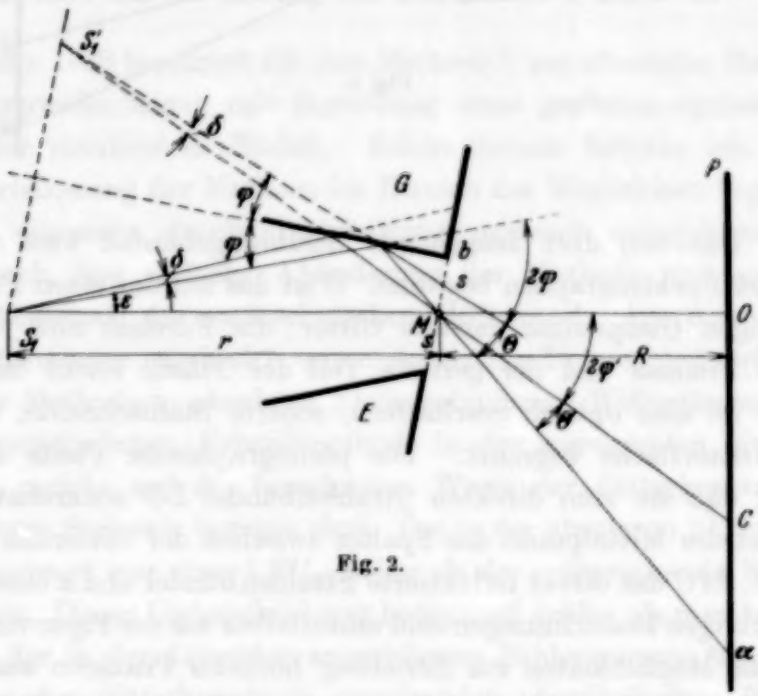


Fig. 2.

$M\alpha$ ein zugehöriger zentraler Strahl (Leitstrahl). Sein Einfallswinkel gegen das Gitter ist φ. Seine Richtungsveränderung nach Reflexion am Gitter beträgt $2\varphi + \Theta$. Man erhält daraus mit den Bezeichnungen der Figur geometrisch:

$$2\varphi + \Theta = 2\varphi' + \Theta' + \varepsilon \quad \text{und} \quad \Theta = \Theta' + \delta.$$

Die hier in Betracht kommenden Winkel sind klein, φ und Θ von der Größenordnung 1 bis 2^0, ε und δ einige Zehner-Sekunden, und man kann daher setzen:

$$\varepsilon = \frac{s+b}{r}; \quad \delta = \frac{s-b}{r},$$

wo r der Abstand $S_1 M$, $2s$ die Breite des Spaltes S_2 und b die in der Figur eingezeichnete Strecke ist.

Ferner ist

$$b = s \cdot \frac{\varphi}{\varphi + \Theta}$$

und wir erhalten somit

$$\varepsilon = \frac{s}{r} \cdot \frac{2\varphi + \Theta}{\varphi + \Theta} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{s}{r} \cdot \frac{\Theta}{\varphi + \Theta}.$$

Aus einer einfachen Berechnung ergibt sich, daß diese Ausdrücke auch für die gemessenen Winkel φ' und Θ' gelten. Es ist somit

$$\varepsilon = \frac{s}{r} \cdot \frac{2\varphi' + \Theta'}{\varphi' + \Theta'} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{s}{r} \cdot \frac{\Theta'}{\varphi' + \Theta'}.$$

Diese Korrektionen sind zu den gemessenen Winkeln zu addieren. Um ihnen eine bequemere Form zu geben, können wir sie direkt in Wellenlängen ausdrücken und erhalten dann leicht:

$$n\lambda' = 2d \cdot \sin \frac{2\varphi' + \Theta'}{2} \cdot \sin \frac{\Theta'}{2} \tag{2}$$

und

$$\lambda = \lambda' \left[1 + \frac{2s}{r} \cdot \frac{10\,800}{\pi(\varphi' + \Theta')}\right],$$

wo $(\varphi' + \Theta')$ in Bogenminuten gerechnet ist.

Da bei meinen unten beschriebenen Messungen $r = 215{,}0 \pm 0{,}2$ mm ist, ergibt sich

$$\lambda = \lambda' \left[1 + \frac{2s}{\varphi' + \Theta'} \cdot \frac{16{,}00}{1000}\right], \tag{3}$$

wo $2s$ in μ und $(\varphi' + \Theta')$ in Bogenminuten ausgedrückt ist. Aus (2) und (3) läßt sich somit der Wellenlängenwert berechnen.

Sorgfältigst hergestellte Glasplatten der Größe $25 \times 25 \times 5$ mm³ wurden von den Zeiss-Werken bezogen. Die beiden Flächen 25×25 mm² und die eine Fläche 25×5 mm² waren mit äußerster Genauigkeit derart plangeschliffen, daß die Kanten, in denen sich diese Flächen schneiden, scharf und unbeschädigt waren. Mit der von Siegbahn für Kleingitter konstruierten Gittermaschine[1]) wurden nun auf die eine der plangeschliffenen Seiten der Platten Gitter geritzt, und zwar derart, daß die Furchen parallel der betreffenden Kante waren und das geritzte Feld bis an die Kante reichte.

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

Der Abstand zwischen der letzten Furche und der Kante war immer kleiner als der Abstand zwischen zwei Furchen. Bei einer Länge der Furchen von 12 mm betrug ihre Neigung gegen die Kante weniger als 0,001 mm. Diese Ritzungen wurden auf einem für diesen Zweck eigens konstruierten Ritztisch ausgeführt. Die Ebenheit der Platten bis an die Kante hinaus wurde mit dem von Siegbahn für Kristalluntersuchungen konstruierten Interferometer[1]) überprüft. Für meine Untersuchung wurde dann das beste der derart hergestellten Gitter mit 300 Furchen/mm angewandt.

Die Kanten des Gitters und der Stahlschneide wurden mit Fernrohr und Skale, Einstellung auf 0,05 mm bei 2 m Abstand, parallel mit der Drehungsachse M einjustiert, und zwar derart, daß die Drehungsachse M in der Mitte des Spalts S_2 und in dessen Ebene lag (Genauigkeit $\pm$ 0,001 mm). Der Spalt S_1 mit optisch plangeschliffenen Flächen wurde durch wiederholte Aufnahmen des direkten Strahlenbündels O und des Zentralbildes C (siehe Fig. 1) parallel S_2 eingestellt. Die Linienbreite betrug dabei ungefähr 0,1 mm. Auf diesen Platten wurde der Abstand OC den ganzen Linien entlang (etwa 25 mm) gemessen und der Spalt S_1 wurde so lange justiert, bis die Linien innerhalb 0,001 mm parallel waren. Die drei Stellschrauben, auf welche sich die photographische Platte stützt, wurden so eingestellt, daß das Strahlenbündel MO senkrecht auf die Platte fällt. Dies erfolgte mit Hilfe optischer Reflexion an einer versilberten, ebenen Glasplatte, die an Stelle der photographischen Platte angebracht wurde.

Die Anordnung wurde unter variierenden Bedingungen (verschiedene Spaltbreiten bei S_1 und S_2 und verschiedene Glanzwinkel φ) auf Reproduzierbarkeit geprüft. Mit einem besonders schmalen Spalt S_1 (ungefähr 0,002 mm) wurde das Auflösungsvermögen untersucht. Es ergab sich dabei, daß Al $K\alpha_3$ und α_4 in der ersten Ordnung wenigstens teilweise an der ganzen Linie entlang aufgelöst werden konnten. In diesem Falle ist $\lambda/\Delta\lambda$ etwa 600, während die Anzahl der Furchen im wirksamen Bereich des Gitters kaum 700 betrug; es liegt also nahezu theoretisches Auflösungsvermögen vor. Aus Intensitätsgründen wurde jedoch der Spalt S_1 bei den hier mitgeteilten Messungen auf 0,005 bis 0,010 mm eingestellt. Bei 20 kV und 15 mA wurden Al $K\alpha_{1,2}$-Linien in erster bis fünfter Ordnung nach zwei- bis vierstündiger Expositionsdauer erhalten. Die O-Linie und das Zentralbild C wurden jedoch nur kürzere Zeit exponiert, nämlich 5 bis 10 Minuten. Als Plattenmaterial dienten Agfa-Kontrastplatten, deren Korn hinreichend fein war, um eine Ausnutzung der erhaltenen Linien-

[1]) M. Siegbahn, Ark. f. Mat., Astr. o. Fysik **23** A, Nr. 12. 1933.

schärfe zu gestatten. Fig. 3 zeigt einige der erhaltenen Linien in 40facher Vergrößerung.

Die Güte des Korrektionsfaktors in Gleichung (3) hängt hauptsächlich von der Genauigkeit ab, mit der die Breite $2s$ des Spaltes S_2 bestimmt werden kann. Eine gewöhnliche Komparatormessung würde hier nicht hinreichend sein. Es wurde daher ein von Larsson [1]) angegebenes ähnliches Verfahren angewandt. Vor und nach jeder Spektralexponierung wurden bei unverändertem Spektrographen Platten mit einer geeigneten, bekannten Wellenlänge (im vorliegenden Falle die $K\alpha$-Linie von Kohlenstoff mit reinem Graphit auf der Antikathode) aufgenommen. Derart wurden bei einstündiger Exposition mit 10 bis 15 kV und 20 mA zahlreiche, sehr schöne Beugungsfransen erhalten, bis zu zwölf beiderseits der Hauptlinie. Aus dem gegenseitigen Abstand dieser Fransen, der Größe R und mit Kenntnis des Intensitätsmaximums im Linienkomplex von C $K\alpha$, das bei $\lambda = 44{,}7$ Å liegt [2]), wurde aus jeder derartigen Platte eine Reihe von Werten der Spaltbreite $2s$ erhalten. Da die genannte Wellenlänge in absolutem Maß mit einer Genauigkeit von sicher $\pm 0{,}5\,\%$ bekannt ist und da die einzelnen Werte nur um einige Promille variierten, konnte die erforderliche Korrektion mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden.

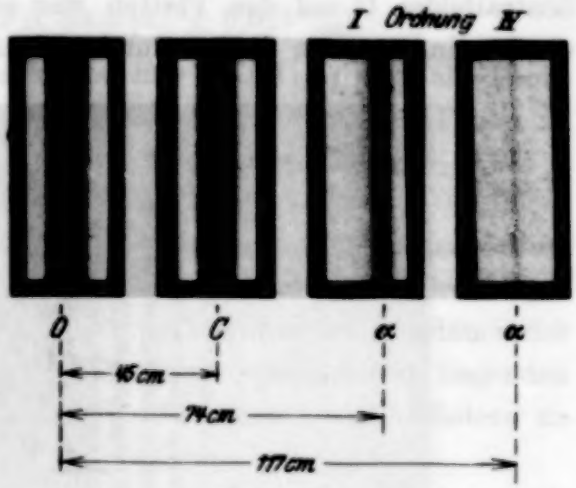


Fig. 3. Einzelvergrößerungen (~ 40 mal) des direkten Strahles O, des Zentralbildes C und der Spektrallinien I. und IV. Ordnung. Die entsprechenden Linienabstände sind in der Figur angegeben. Abstand $\alpha_{IV} - \alpha_V$ etwa 10,6 cm. Links von α_1 sieht man die nicht aufgelösten Funkenlinien (α_3 α_4 usw.).

Alle Expositionen und Messungen wurden bei 20^0 C ($\pm 0{,}5^0$) ausgeführt oder auf diese Temperatur reduziert. Eine typische Platte mit Beugungsfransen ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Für die Vermessungen der Platten diente ein zu diesem Zweck besonders konstruierter und im hiesigen Institut angefertigter Komparator 0 bis 50 mm. Der wichtigste Teil dieses Instruments, die Mikrometerschraube,

[1]) A. Larsson, Dissertation Upsala Univ. Årsskrift, 1929. — [2]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934; H. Broili, R. Glocker u. H. Kiessig, ebenda **92**, 27, 1934.

wurde von der Firma Aktiebolaget C. E. Johansson, Eskilstuna, nach Zeichnung hergestellt. Die angegebene Genauigkeit betrug 0,001 mm. Bei Kontrollmessungen ergab sich, daß der tatsächliche periodische Fehler 0,00025 mm war. Die Größe der fortschreitenden Fehler konnte nicht bestimmt werden ($< \pm$ 0,0002 mm). Die Breite des O-Bildes und des Zentralbildes C auf den Platten war etwa 0,1 mm. Die Einstellungen wurden in gewissen Fällen durch das Auftreten von inneren Beugungs-

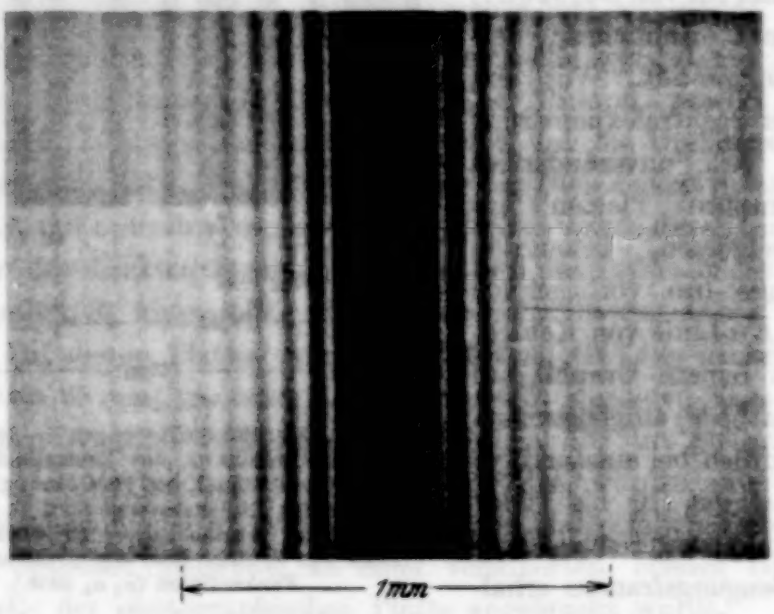


Fig. 4. Beugungsfransen mit C $K\alpha$-Strahlen.
Vergrößerung ~ 45 mal. Spaltbreite $2s \sim 33\,\mu$.

phänomenen[1]) erleichtert. Die Breite der Spektrallinien war je nach der Intensität verschieden, am größten in der ersten Ordnung (etwa 0,01 mm) und kleiner in den höheren Ordnungen; in einzelnen Fällen betrug sie nur 0,005 mm. Bei Kontrolle des Einflusses des Entwicklungsvorgangs auf die Schicht der Platten konnte in *einem* einzigen Falle eine Verschiebung um 0,003 mm festgestellt werden. Im allgemeinen waren diese Veränderungen klein ($< 0{,}001$ mm) und lagen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite; es war daher nicht möglich, eine Korrektion dafür anzubringen. Vielleicht ist hier eine Ursache für einen Teil der erhaltenen Variationen in den Wellenlängenergebnissen zu suchen (siehe Tabelle 2, 3 und 4).

Messung der Gitterkonstante d. Die Gitterkonstante wurde in derselben Weise wie in meiner früheren Arbeit[2]) gemessen, jedoch mit Hilfe eines

[1]) G. Kellström, Diss. Nov. Act. Reg. Soc. Sc. Upsala (4) **8**, Nr. 5, 1932. — [2]) E. Bäcklin, l. c.

im hiesigen Institut hergestellten Präzisionsspektrometers mit Sekundenteilung (0,1″ konnte geschätzt werden). Als Bezugswellenlänge benutzte ich die grüne Cu-Linie bei $\lambda = 5153{,}25$ Å, die in erster bis fünfter Ordnung gemessen werden konnte. Zwei bei verschiedenen Gelegenheiten ausgeführte Meßreihen gaben als Mittelwert

$$d_{20} = 33263{,}0 \pm 0{,}5 \text{ Å} \text{ (entspr. } \pm 0{,}015{}^0/_{00}),$$

wo als Fehlergrenze der Durchschnittsfehler ($\Sigma|\Delta|/n$) der elf Beobachtungen in verschiedenen Ordnungen angegeben ist. Der Fehler in der angewandten Bezugswellenlänge kann möglicherweise auf $\pm 0{,}025$ Å entsprechend $\pm 0{,}005{}^0/_{00}$ geschätzt werden.

Um einen Begriff über den Einfluß der periodischen Fehler der Gitterteilung zu erhalten, wurde die grüne Cu-Linie in mehreren Ordnungen photographiert. Erst in der dritten Ordnung konnten bei langdauernder Exposition Andeutungen von zwei schwachen symmetrisch liegenden „Geistern" festgestellt werden. Ihre Intensität konnte auf höchstens zu 1% derjenigen der Hauptlinie geschätzt werden.

Im ungünstigsten Falle könnte dadurch nach Fagerberg[1]) eine maximale Verschiebung des Beugungsmaximums um $0{,}03{}^0/_{00}$ der Wellenlänge verursacht werden. Bei dem hier angewandten Gitter, bei dem zufolge der Konstruktion der Gittermaschine[2]) die Anzahl der Perioden etwa 50 betragen dürfte, wird jedoch der Effekt verschwindend. Um ganz sicherzugehen, nehmen wir ihn zu $0{,}01{}^0/_{00}$ von λ an. Die Summe aller dieser Fehler, die in irgendeiner Weise auf das Gitter zurückzuführen sind, ist also $0{,}030{}^0/_{00}$ der Wellenlänge.

Bestimmung des Abstands R zwischen Gitter und Platte. Auch der Abstand R wurde hier in derselben Weise wie in der früheren Arbeit gemessen. Da sich zeigte, daß der früher angewandte Fühlhebel für die hier erwünschte Genauigkeit nicht hinreichend stabil war, wurde ein neuer konstruiert. Mit diesem Fühlhebel wurde bei verschiedenen Einjustierungen von Gitter und Stahlschneide der Abstand R mehrmals aufgenommen und mit dem neuen Meterkomparator[3]) (Invarmeter SGIP Nr. 588) des Instituts gemessen. Um sicher zu sein, daß bei den Plattenmessungen und bei der Messung von R derselbe Maßstab zugrunde lag, wurde durch eine Reihe von sorgfältigen Vergleichungen das Maß von R auf die Skale des Spektralkomparators übertragen.

---

[1]) S. Fagerberg, ZS. f. Phys. **62**, 457, 1930; siehe auch J. A. Bearden, l. c. — [2]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, l. c.; S. Fagerberg, l. c. — [3]) S. von Friesen, Nov. Act. Reg. Soc. Sc. Upsala (4) **9**, Nr. 3, 1933.

Aus diesen Messungen ergab sich schließlich

$$R_{20} = 512{,}956 \pm 0{,}010 \text{ mm (entspr. } \pm 0{,}02^0/_{00}).$$

Der hier angegebene Fehler ist die Summe der durchschnittlichen Fehler, die man bei den Messungen des Fühlhebelmaßes und beim Vergleich der Komparatoren erhält. Da der Wert von R in der Berechnung von λ quadratisch auftritt, wird der von den Messungen von R stammende Fehler in den Wellenlängenbestimmungen $\pm 0{,}04^0/_{00}$.

Für die Güte der Spektrogramme ist von Bedeutung, daß ein möglichst großer Teil der Gitterfläche zur Anwendung gelangt. Es wurde daher für jeden angewandten Wert der Spaltbreite $2s$ der Wert φ_m des Glanzwinkels berechnet, bei dem das Zentralbild durch Reflexion an der ganzen geritzten Fläche des Gitters (Länge 3 mm) entsteht. Der Glanzwinkel bei den einzelnen Aufnahmen wurde dann angenähert auf diesen berechneten Wert eingestellt.

Als Beispiel der Messungen wird ein verkürztes Protokoll für die Platte Nr. 517 vom 19. Juni 1934 wiedergegeben.

20 kV, 15 mA; Expositionsdauer 3 Std. 36 Min., wovon für Zentralbild und O-Linie 9 Min. Die Temperatur variierte von 20,0 bis 20,1° C.

Die Beugungsplatte 516 gibt $2s = 26{,}78 \pm 0{,}08\ \mu$
„ „ 518 „ $2s = 26{,}69 \pm 0{,}08\ \mu$

Mittelwert $2s = 26{,}74\ \mu$

Die Platte wurde an drei, im Abstand 1 mm voneinander liegenden Stellen aus gemessen, um dadurch den Einfluß von Korngruppen zu eliminieren, und zwar dreimal an jeder Stelle. Der Durchschnittswert der Einstellungsgenauigkeit auf jede Linie ist $\pm 0{,}5\ \mu$. Als Mittelwert der verschiedenen Abstände ergab sich (Tabelle 1):

Tabelle 1.

	$0-C$	$0-a_1$	$0-a_2$	$0-a_3$	$0-a_4$	$0-a_5$
	10,7145 mm	18,0122 mm	22,4473 mm	25,9521 mm	28,9484 mm	31,6047 mm
$2\varphi'$	1° 11′ 47,78″					
$2\varphi'+\Theta'$		2° 0′ 39,91″	2° 30′ 20,53″	2° 53′ 46,71″	3° 13′ 48,11″	3° 31′ 32,53″
λ'		8,298 98	8,308 33	8,312 29	8,317 27	8,318 62 Å
korr.		+ 5,04	+ 3,73	+ 3,10	+ 2,71	+ 2,43 °/₀₀
λ		8,340 81	8,339 32	8,338 06	8,339 81	8,338 84 Å

Nach den ziemlich zeitraubenden und langwierigen Vorversuchen wurde im Juni 1934 eine Reihe Messungen in Angriff genommen. In den folgenden Tabellen 2 bis 4 sind alle erhaltenen Platten mit Ausnahme von zwei mitgenommen. Nr. 515 wurde probeweise mit einer empfindlicheren Plattensorte (Eklipse) aufgenommen, um festzustellen, ob man damit höhere Ordnungen erhalten konnte. Letzteres gelang nicht und da die Meßgenauigkeit zufolge des gröberen Korns dieser Platte bedeutend geringer war, wurden aus dieser Platte keine Werte berechnet. An Nr. 522 löste sich beim Entwickeln die ganze Gelatineschicht ab. Alle übrigen Platten, deren laufende Nummern in den Tabellen fehlen, sind Beugungsplatten zur Bestimmung der Spaltbreite $2s$.

Tabelle 2. $2s = 22{,}8\ \mu$, $\varphi_m = 26{,}2'$. λ in Å.

Platte	φ'	I	II	III	IV	V	Mittel
504	25,9′	8,3400	8,3386	8,3404	8,3384	—	8,3394
506	25,9	411	384	386	404	—	396
508	30,9	394	375	391	399	8,3396	391
510	20,9	391	412	408	388	—	400
		8,3399	8,3389	8,3397	8,3394		8,3395

Tabelle 3. $2s = 26{,}7\ \mu$, $\varphi_m = 30{,}5'$. λ in Å.

Platte	φ'	I	II	III	IV	V	Mittel
515	30,9′	8,3397	8,3379	8,3391	8,3396	8,3392	8,3391
517	35,9	408	393	381	398	388	394
519	40,9	411	381	387	386	391	391
521	30,9	425	374	427	394	—	405
		8,3410	8,3382	8,3397	8,3394	8,3390	8,3395

Tabelle 4. $2s = 33{,}2\ \mu$, $\varphi_m = 38'$. λ in Å.

Platte	φ'	I	II	III	IV	V	Mittel
524	37,9′	8,3383	8,3417	8,3394	8,3376	8,3395	8,3393
527	43,0	373	400	394	378	404	390
529	32,9	435	415	403	396	404	411
532	38,0	422	383	394	389	392	396
		8,3403	8,3404	8,3396	8,3385	8,3399	8,3398

Die Ergebnisse wurden nach der Größe der Spaltbreite $2s$ in drei Gruppen zusammengestellt. In jeder Gruppe wurde der Glanzwinkel in der Nähe des Wertes φ_m variiert. Mittelwerte wurden einerseits für jede einzelne Platte und andererseits für jede Ordnung berechnet. Wie ersichtlich, läßt sich kein nennenswerter Gang feststellen.

Die Ergebnisse wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit in das Diagramm der Fig. 5 eingetragen.

In dies Diagramm wurden auch die nicht korrigierten Wellenlängenwerte λ' eingetragen; es ist nun leicht zu ersehen, wie diese an sich stark

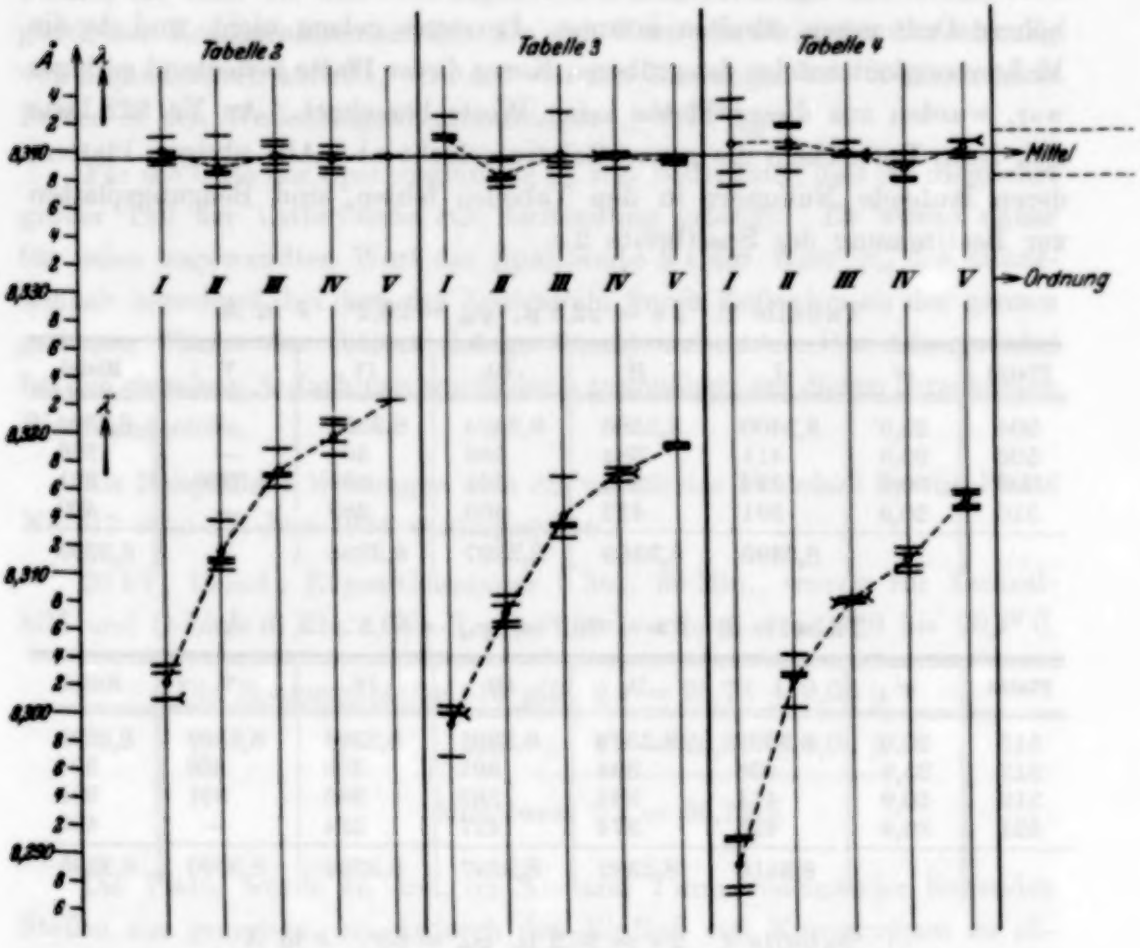


Fig. 5.

variierenden Werte durch Berücksichtigung der Korrektion in gute Übereinstimmung gebracht werden.

Bei Berechnung des endgültigen Mittelwertes wurden aus experimentellen Ursachen den Einzelwerten folgende Gewichte zuerteilt:

	Ordnung	Gewicht
In Tabelle 2	I	1
	II—V	2
In Tabelle 3 und 4 . . .	I	2
	II—V	4

Wenn man das arithmetische Mittel ohne Zuteilung besonderer Gewichte nimmt, erhält man übrigens denselben Mittelwert, nämlich

$$\lambda = 8{,}3395 \text{ Å}$$

mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0{,}0010$ Å, entsprechend $\pm 0{,}12‰$, innerhalb welcher Grenzen 32 der gefundenen 56 Werte liegen.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses kann folgende Übersicht über den möglichen Fehler von Interesse sein.

A. *Vom Gitter stammende Fehler.*

1. Eventuelle Fehler der Bezugswellenlänge	0,005‰
2. Eventuelle Fehler zufolge der Periodizität . . .	0,010‰
3. Durchschnittlicher Fehler bei Messung von d . .	0,015‰
	0,030‰

B. *Von R stammende Fehler.*

Die Summe der Fehler bei den Messungen betrug laut obigem $\pm 0{,}02‰$ entsprechend . . . . . 0,04‰

C. *Fehler, die von den in der Korrektion enthaltenen Größen stammen.*

1. Fehler im Werte von r	$< 1‰$
2. Eventuell befürchteter Fehler in λ von C $K\alpha$ . . .	5‰
3. Durchschnittlicher Fehler bei der Messung von $2s$ . .	4‰
Summe der Korrektion	10‰

welche etwa 6‰ in der ersten und 2‰ in der fünften Ordnung beträgt; wir können daher mit einem Fehlerbeitrag in λ von $3‰ \times 10‰$ rechnen 0,03‰

D. *Fehler zufolge der Divergenz des einfallenden Strahlenbündels* nach Stauss[1]) (max. $\pm 0{,}002‰$) . . . . . —

E. *Durchschnittlicher Fehler der λ-Werte* (nach oben) . . 0,12‰

Die Summe dieser Fehler ist $\pm 0{,}22‰$. Da die Wahrscheinlichkeit für gleiche Richtung aller dieser Teilfehler sehr gering zu sein scheint ($\sqrt{\Sigma \Delta^2} = 0{,}13‰$), können wir die Fehlergrenzen auf $\pm 0{,}2‰$ abrunden und erhalten

$$\text{Al } K\alpha_{1,2} \quad \lambda = 8{,}3395 \pm 0{,}0017 \text{ Å} \quad (\pm 0{,}2‰).$$

Innerhalb dieser Grenzen liegen 46 von den gefundenen 56 Werten.

[1]) H. E. Stauss, Phys. Rev. **34**, 1601, 1929.

In derselben Weise wie in meiner früheren Arbeit[1]) können wir nun mit Hilfe des in der Kristallskale erhaltenen Wellenlängenwertes derselben Aluminiumlinie ($\lambda = 8322{,}48$ X-E.)[2]) z. B. neue Werte für die wirkliche Gitterkonstante von Kalkspat berechnen. Um zunächst den obigen Wellenlängenwert an den experimentell bestimmten Wert der wirklichen Gitterkonstante von Kalkspat ($d_0 = 3{,}02904$ Å) anzuschließen, sind 0,136% zu subtrahieren, wobei sich ergibt $\lambda_0 = 8{,}32135$ Å. Als neuen Wert der Gitterkonstante erhält man dann

$$d = d_0 \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} = 3{,}0356 \text{ Å} \quad (\pm 0{,}25\,{}^0/_{00})$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Bearden 1931[3]) veröffentlichten Wert (3,0359). Die prozentuale Fehlergrenze wird hier etwas weiter als bei der absoluten Wellenlängenbestimmung, da der angegebene Wert der Wellenlänge in der Kristallskale möglicherweise mit einem merkbaren Fehler ($0{,}05\,{}^0/_{00}$) behaftet sein kann.

Von den physikalischen Konstanten, die bei der Bestimmung des obigen Wertes der Gitterkonstante d_0 zur Anwendung gelangen, sind alle sehr genau bekannt mit Ausnahme von Avogadros Konstante [$N_0 = 60{,}594 \cdot 10^{22}$ ($\pm 1\,{}^0/_{00}$)]. Wenn der festgestellte Unterschied zwischen dem neuen absoluten Wellenlängenwert und dem mit der Kristallmethode erhaltenen zur Gänze der Unsicherheit in dieser Konstanten zugeschrieben wird, erhält man als neuen Wert der letzteren

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3 = 60{,}20 \cdot 10^{22}.$$

Da die Unsicherheit in N_0 ihrerseits auf die des Wertes der Elektronenladung ($e_0 = 4{,}774$) zurückgeführt werden kann, erhält man als neuen Wert für diese

$$e = e_0 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^3 = 4{,}805 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

Die Fehlergrenzen der beiden letzteren Konstanten dürften $0{,}75\,{}^0/_{00}$ sein (siehe oben bei d).

In der oben beschriebenen Weise wurden schließlich aus sämtlichen Wellenlängenwerten die entsprechenden Werte der Elektronenladung berechnet. In Fig. 6 wird die Verteilung dieser Werte um den Mittelwert veranschaulicht (Kurve C); die Ordinate n bezeichnet die Anzahl Werte in dem betreffenden $0{,}5\,{}^0/_{00}$-Intervall. Zum Vergleich wurden auch meine

[1]) E. Bäcklin, l. c. — [2]) M. Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen. Berlin 1931. — [3]) J. A. Bearden, l. c.

älteren Werte (1928) (Kurve *B*) und die von Millikan (Kurve *A*) mitgenommen. Aus den Kurven der Fig. 6 ergibt sich, daß der nachgewiesene

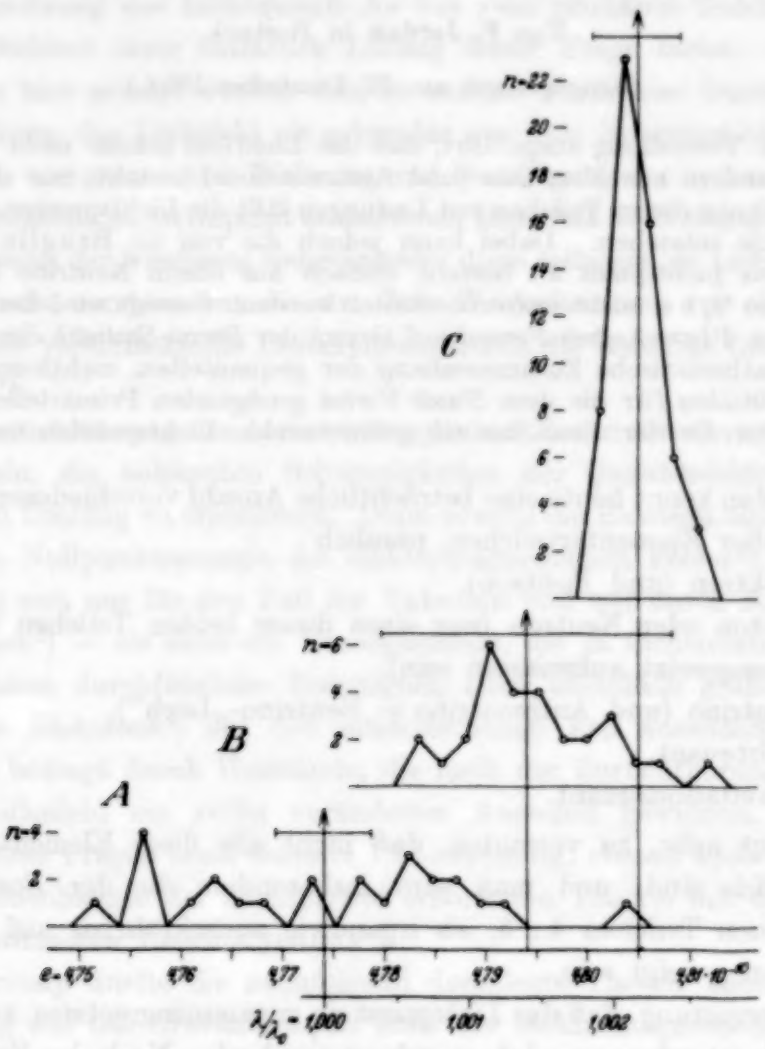


Fig. 6.

Unterschied der Werte von *e* nicht größer ist als daß der neue Mittelwert mit dem größten der von Millikan 1916 erhaltenen Werte zusammenfällt.

Für die Möglichkeit, einige von den ursprünglich beabsichtigten Verbesserungen der Methode zu bewerkstelligen, habe ich einer Zuwendung aus dem Lennander-Fonds zu danken. Ferner ist auch hervorzuheben, daß ein wesentlicher Teil der gesteigerten Präzision auf die verbesserte meßtechnische Ausrüstung des hiesigen Instituts zurückzuführen ist, die mir nach und nach in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1934.

Zur Neutrinotheorie des Lichtes.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 22. Dezember 1934.)

Es wird die Vorstellung ausgeführt, daß das Lichtfeld primär nicht aus Lichtquanten, sondern aus *Neutrinos* (und Antineutrinos) besteht; nur die Art der Wechselwirkung dieser Teilchen mit Ladungen läßt die Lichtquanten als scheinbare Gebilde entstehen. Dabei kann jedoch die von de Broglie geäußerte Ansicht, das Lichtquant $h\nu$ bestehe einfach aus einem Neutrino und einem Antineutrino $^1/_2\, h\nu$, nicht aufrechterhalten werden. Gezeigt wird das Zustandekommen der *Planckschen Formel* auf Grund der *Fermi-Statistik* der Neutrinos und der mathematische Zusammenhang der gequantelten, nichtkommutativen Wellenamplituden für die dem *Pauli-Verbot* genügenden Primärteilchen einerseits und für die der *Bose-Statistik* gehorchenden Lichtquanten andererseits.

§ 1. Man kennt heute eine beträchtliche Anzahl verschiedener quantenphysikalischer Elementarteilchen, nämlich

1. Elektron (und Positron).
2. Proton oder Neutron (nur eines dieser beiden Teilchen dürfte als unzusammengesetzt aufzufassen sein).
3. Neutrino (und Antineutrino = Neutrino-„Loch").
4. Lichtquant.
5. Gravitationsquant.

Es liegt nahe, zu vermuten, daß nicht alle diese Elementarteilchen Primärgebilde sind; und man wird insbesondere die der *Bose-Statistik* unterworfenen Teilchen 4., 5. als irgendwie zurückführbar auf 1., 2., 3. anzunehmen geneigt sein.

Die Vermutung, daß das *Lichtquant* ein zusammengesetztes, sekundäres Gebilde sei, ist schon vor Jahren gehegt worden[1]). Nach der Entdeckung des Neutrino hat de Broglie[2]) den Gedanken ausgesprochen, daß ein Lichtquant *$h\nu$ aus einem Neutrino und einem Antineutrino* (= Neutrinoloch, analog dem Positron) *mit je der Energie $\frac{1}{2}\, h\nu$ bestehe*; zu dieser Vermutung hat er interessante mathematische Präzisierungen beigebracht, die sich auf den Zusammenhang der *Wellengleichung* des Neutrinos mit den Maxwellschen Vakuumgleichungen beziehen. Dabei ist de Broglie jedoch nicht eingegangen auf die eigentliche *Kernfrage* des Problems, nämlich das Zustandekommen der *Bose-Statistik* für die Lichtquanten auf

[1]) Vgl. dazu P. Jordan, Die Lichtquantenhypothese. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **7**, 158, 1928. — [2]) Vgl. L. de Broglie u. J. Winter, C. R. **199**, 813, 1934, und die dort zitierten Arbeiten.

Grund der *Fermi-Statistik* der zugrundegelegten Primärgebilde. Schon eine flüchtige Betrachtung lehrt, daß die von de Broglie aufgestellte Hypothese (Zusammensetzung des Lichtquants $h\nu$ aus zwei primären Teilchen $\frac{1}{2}h\nu$) keine Möglichkeit einer einfachen Lösung dieser Frage bietet. Dagegen gelingt, wie hier gezeigt werden soll, in anderer Form eine Durchführung des Gedankens, das Lichtfeld als sekundär aus dem Neutrinofeld gebildet aufzufassen, und zwar unter Wahrung und Bestätigung der in den de Broglieschen Ausführungen implizit enthaltenen Idee, daß *nicht eine energetische Wechselwirkung der Neutrinos untereinander* diese teilweise zu Lichtquanten zusammenballt, sondern nur *die Art ihrer Wechselwirkung mit elektrischen Ladungen* die vereinfachende Beschreibung durch die bisherige Lichttheorie ermöglicht[1]).

Die Zurückführung der Lichtwirkungen auf Neutrinowirkungen dürfte geeignet sein, die bekannten Schwierigkeiten der *Quantenelektrodynamik* in gewissem Umfang zu erleichtern. Denn sowohl die Existenz einer unendlich großen Nullpunktsenergie des elektromagnetischen Feldes[2]) — deren Beseitigung sich nur für den Fall des Vakuums und nur durch Kunstgriffe forcieren ließ[3]) — als auch die Unmöglichkeit, die in nichtrelativistischer Approximation durchführbare Beseitigung einer unendlich großen Eigenenergie des Elektrons[4]) auf den relativistischen Fall auszudehnen, sind wesentlich bedingt durch Umstände, die nach der Zurückführung auf das Neutrinowellenfeld ein völlig verändertes Aussehen gewinnen. Jedoch bedürfen diese Fragen noch weiterer Untersuchung; ebenso auch die Frage des Zusammenhanges der nachfolgend erläuterten Theorie mit der Bornschen nichtlinearen Elektrodynamik[5]).

Im Prinzip dürfte die nachfolgend dargelegte Theorie auch zu einer Anwendung auf das *Gravitationsfeld* statt des elektromagnetischen Feldes geeignet sein, was von Bedeutung wäre hinsichtlich der Schwierigkeit der unendlichen Gravitationsenergie des Lichtquants[6]). Ob auch die durch Materieerzeugung bedingte unendlich große Energie des Lichtquants[7]) durch unsere Theorie abgeändert wird, bedarf näherer Untersuchung.

§ 2. Ein Vakuumraum habe Wände, welche *für Neutrinos undurchlässig* sind. Bei einer Temperatur T muß sich dann wegen der voraus-

---

[1]) Auf diese Idee, als den eigentlichen Kerngehalt der de Broglieschen Überlegungen, hat mich W. Pauli aufmerksam gemacht. — [2]) P. Jordan u. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928. — [3]) P. Jordan u. O. Klein, ebenda **45**, 751, 1927. — [4]) L. Rosenfeld u. J. Solomon, Journ. de phys. **2**, 139, 1931. — [5]) M. Born, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410, 1934. — [6]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **65**, 589, 1930. — [7]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **90**, 209, 1934; W. Pauli u. V. Weiskopf, Helv. Phys. Acta **7**, 709, 1934.

gesetzten Gültigkeit des Pauli-Verbots nach bekannten Formeln eine *Strahlungsdichte σ_ν von Neutrinos bzw. Antineutrinos* einstellen, die durch

$$\sigma_\nu = K \frac{4\pi h \nu^3}{c^3} m_\nu \tag{1}$$

mit

$$m_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1} = \frac{y}{1+y} \tag{2}$$

gegeben ist:

$$y = e^{-\frac{h\nu}{kT}} < 1. \tag{3}$$

Dabei bedeutet K die Anzahl von Komponenten in der Wellenfunktion der Neutrinos, also vielleicht $K = 4$, vielleicht auch, wie de Broglie annimmt, $K = 16$.

Die *Gesamtenergiedichte* v wird[1]) proportional mit T^4:

$$\left.\begin{aligned} v = \int_0^\infty \sigma_\nu \, \mathrm{d}\nu &= T^4 \cdot K \frac{4\pi}{c^3} \frac{k^4}{h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^3 \, \mathrm{d}\eta}{e^\eta + 1}, \\ &= T^4 \cdot K \frac{24\pi}{c^3} \frac{k^4}{h^3} \left(1 - \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} - \cdots\right), \\ &= T^4 \cdot K \frac{7}{30} \cdot \frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Es soll angenommen werden, daß die im Hohlraum vorhandene *Lichtenergie* der Dichte u nichts anderes als *ein Teil* dieser Energie (4) sei: Da für das Licht gemäß der Planckschen Formel

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} n_\nu \tag{5}$$

mit

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{y}{1-y} \tag{6}$$

und

$$\left.\begin{aligned} u = \int_0^\infty \varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu &= T^4 \cdot \frac{48\pi}{c^3} \frac{k^4}{h^3} \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots\right), \\ &= T^4 \cdot \frac{8}{15} \cdot \frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

---

[1]) Bekanntlich ist $1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots = \frac{\pi^4}{90}$, woraus durch Subtraktion $1 - \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} - \cdots = \frac{7}{8} \cdot \frac{\pi^4}{90}$ folgt.

ist, so ist im thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Neutrinos ein Bruchteil $16/7\,K$ der Neutrinoenergie *identisch mit Lichtenergie*.

Wir präzisieren nun unsere Hypothese, indem wir fordern: Für die Lichtreaktionen von Atomen, die dem beschriebenen Neutrinostrahlungsfeld der Temperatur T ausgesetzt werden, sollen dieselben relativen Wahrscheinlichkeiten bestehen, die im reinen Lichtfelde derselben Temperatur (*ohne* Vorhandensein der übrigen Energie $v - u$) gelten würden.

Ein Atom mit der Absorptionsfrequenz ν hat demnach eine Absorptionswahrscheinlichkeit, die mit ϱ_ν bzw. mit

$$n_\nu = \frac{y}{1-y} \tag{8}$$

proportional ist. Wie sind diese Absorptionsprozesse vom Standpunkt der Neutrinotheorie zu beschreiben? De Broglie nahm an, daß der in gewöhnlicher Beschreibungsweise als Absorption eines Lichtquants $h\nu$ dargestellte Prozeß die gleichzeitige Absorption eines Neutrino $\frac{1}{2}h\nu$ und eines Antineutrino $\frac{1}{2}h\nu$ bedeute. Aber für einen derartigen Prozeß ergibt sich nach bekannten Formeln[1]) eine mit

$$m^2_{\frac{1}{2},\nu} = \frac{y}{(1+\sqrt{y})^3} \neq n_\nu$$

proportionale Wahrscheinlichkeit.

Wir machen deshalb eine andere Hypothese. Ein Atom mit der Absorptionsfrequenz ν soll durch folgende Prozesse die Energiezufuhr $h\nu$ (und Impulszufuhr $h\nu/c$) erfahren können: 1. Gleichzeitige Absorption zweier Primärteilchen paralleler Impulsrichtung mit Energien $h\nu'$ $(< h\nu)$ und $h(\nu - \nu')$.

Die zugehörige Wahrscheinlichkeit ist, wenn wir $\nu'/\nu = \omega$ setzen (wobei also $0 < \omega < 1$), proportional mit

$$\frac{y}{(1+y^\omega)(1+y^{1-\omega})}. \tag{9}$$

2. *Raman*effekt eines Primärteilchens ohne Richtungsänderung. D. h. also, ein Primärteilchen $h(\nu + \nu')$ wird absorbiert und ein $h\nu'$ in der Flugrichtung des ursprünglichen Teilchens emittiert.

Mit $\nu'/\nu = \omega$ (wobei diesmal $0 < \omega < \infty$) ergibt sich dafür eine Wahrscheinlichkeit proportional

$$\frac{y^{\omega+1}}{(1+y^{\omega+1})(1+y^\omega)}. \tag{10}$$

[1]) Vgl. z. B. P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933.

Endlich setzen wir die *relativen* Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen betrachteten Prozesse derart fest, daß folgende *Gesamtwahrscheinlichkeit der Absorption* entsteht:

$$f(y) = \int_0^1 \frac{y\,\mathrm{d}\omega}{(1+y^\omega)(1+y^{1-\omega})} + 2\int_0^\infty \frac{y^{\omega+1}\,\mathrm{d}\omega}{(1+y^{\omega+1})(1+y^\omega)}. \tag{11}$$

Das ergibt nämlich in der Tat das gewünschte Ergebnis

$$f(y) = \frac{y}{1-y}, \tag{12}$$

wie man folgendermaßen sieht: Wir können (11) zunächst umschreiben in

$$f(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^{\omega+1}\,\mathrm{d}\omega}{(1+y^{\omega+1})(1+y^\omega)}. \tag{11'}$$

Nun ist aber für $y < 1$:

$$\eta(\omega+1) - \eta(\omega) = \frac{1-y^{\omega+1}}{1+y^{\omega+1}} - \frac{1-y^\omega}{1+y^\omega} = 2(1-y)\,\frac{y}{(1+y^{\omega+1})(1+y^\omega)},$$

also

$$f(y) = \frac{y}{2(1-y)} \int_{-\infty}^{+\infty} \{\eta(\omega+1) - \eta(\omega)\}\,\mathrm{d}\omega,$$

$$= \frac{-y}{2(1-y)} \lim_{N\to 0} \int_0^1 \mathrm{d}\omega \left\{\frac{1-y^{-N+\alpha}}{1+y^{-N+\alpha}} - \frac{1-y^{N+\alpha}}{1+y^{N+\alpha}}\right\} = \frac{y}{1-y},$$

so daß (12) bewiesen ist.

Offenbar kann (11) auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$f(y) = 2\int_0^\infty \frac{y^{\omega+1/2}\,\mathrm{d}\omega}{(1+y^{\omega+1/2})(1+y^{\omega-1/2})}. \tag{13}$$

§ 3. Nach der obigen Theorie muß das *elektromagnetische Feld* als Funktion des Neutrinowellenfeldes zu konstruieren sein; es fragt sich, wie dabei die richtigen nichtkommutativen Multiplikationseigenschaften des elektromagnetischen Feldes zustande kommen können, als Folgerung der nichtkommutativen Multiplikationseigenschaften des Neutrinowellenfeldes, welche von denen des elektromagnetischen Feldes völlig verschieden sind, wegen der verschiedenen Statistik (Bose, Fermi) von Lichtquant und Neutrino.

Um auf den bereits von de Broglie (a. a. O.) erörterten Zusammenhang der *Feldgleichungen* in beiden Problemen nicht noch einmal eingehen zu müssen, vereinfachen wir unser Problem folgendermaßen: Die *Primärteilchen* sollen durch zwei Wellenfunktionen ψ, χ dargestellt werden, deren Multiplikationsgesetze wir übrigens in nichtrelativistischer Form aufschreiben; die *Sekundärteilchen* entsprechend durch eine *einkomponentige* Wellenfunktion φ. Auch beschränken wir uns auf ein *eindimensionales* Problem. Demgemäß setzen wir für die in der positiven x-Richtung fortschreitenden Wellen:

Primärwellen:

$$\left.\begin{aligned} \psi(x - ct) &= \int_0^\infty a(\nu)\, e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \,\mathrm{d}\nu, \\ \chi(x - ct) &= \int_0^\infty c(\nu)\, e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \,\mathrm{d}\nu; \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Sekundärwelle:

$$\varphi(x - ct) = \int_0^\infty b(\nu)\, e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \,\mathrm{d}\nu. \tag{15}$$

Die Multiplikationsgesetze der Matrizen $a(\nu)$, $b(\nu)$ schreiben wir am bequemsten, indem wir ihre *Adjungierten* mit negativen Indexwerten bezeichnen:

$$a(\nu)^\dagger = a(-\nu);\ c(\nu)^\dagger = c(-\nu);\ b(\nu)^\dagger = b(-\nu). \tag{16}$$

Dann gilt für die Sekundärwelle:

$$b(\nu)\, b(\mu) - b(\mu)\, b(\nu) = -\,\delta(\mu + \nu) \cdot \frac{\mu}{|\mu|}, \tag{17}$$

wo die Diracsche δ-Funktion gebraucht ist, und $\mu/|\mu|$ das *Vorzeichen* von μ ist.

Für die Primärwellen gilt dagegen[1]):

$$\left.\begin{aligned} a(\nu)\, a(\mu) + a(\mu)\, a(\nu) &= \delta(\mu + \nu), \\ c(\nu)\, c(\mu) + c(\mu)\, c(\nu) &= \delta(\mu + \nu), \\ a(\nu)\, c(\mu) + c(\mu)\, a(\nu) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Es sollen also nunmehr die $b(\nu)$ als Funktionen der $a(\nu)$, $c(\nu)$ dargestellt werden; und entsprechend unserer obigen Hypothese (13) setzen wir an:

$$\sqrt{\nu}\, b(\nu) = i \int_{-\infty}^{+\infty} a(\alpha)\, c(\nu - \alpha)\, \mathrm{d}\alpha. \tag{19}$$

---

[1]) P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Wegen

$$\sqrt{\nu}\, b^\dagger(\nu) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} c^\dagger(\nu-\alpha)\, a^\dagger(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha = i \int_{-\infty}^{+\infty} a^\dagger(\alpha)\, c^\dagger(\nu-\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \qquad (20)$$

ist das im Einklang mit (16).

Zwecks Vermeidung negativer Indizes α, $\nu-\alpha$ in (19) schreiben wir mit $\nu > 0$ statt (19) auch die äquivalenten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\nu}\, b(\nu) &= i\int_0^\infty a^\dagger(\alpha)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha + i\int_0^\nu a(\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha + i\int_\nu^\infty a(\alpha)\, c^\dagger(\alpha-\nu)\,\mathrm{d}\alpha;\\ \sqrt{\nu}\, b^\dagger(\nu) &= -i\int_0^\infty c^\dagger(\nu+\alpha)\, a(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha - i\int_0^\nu c^\dagger(\nu-\alpha)\, a^\dagger(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha - i\int_\nu^\infty c(\alpha-\nu)\, a^\dagger(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Die so definierten $b(\nu)$ erfüllen in der Tat die Vertauschungsregeln (17), womit das gestellte Problem gelöst ist.

Der Beweis erfordert einige Rechnungen. Zunächst bestimmen wir für $\nu > \mu > 0$ mit der Bezeichnung $[\xi, \eta] = \xi\eta - \eta\xi$:

$$\begin{aligned} &-[b_\nu, b_\mu]\sqrt{\nu\,\mu}\\ &= \Big[\int_0^\infty a^\dagger(\alpha)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\quad \int_0^\mu a(\beta)\, c(\mu-\beta)\,\mathrm{d}\beta + \int_\mu^\infty a(\beta)\, c^\dagger(\beta-\mu)\,\mathrm{d}\beta\Big]\\ &+ \Big[\int_0^\nu a(\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\quad \int_0^\infty a^\dagger(\beta)\, c(\mu+\beta)\,\mathrm{d}\beta + \int_0^\infty a(\beta)\, c^\dagger(\beta-\nu)\,\mathrm{d}\beta\Big]\\ &+ \Big[\int_\nu^\infty a(\alpha)\, c^\dagger(\alpha-\nu)\,\mathrm{d}\alpha,\quad \int_0^\infty a^\dagger(\beta)\, c(\mu+\beta)\,\mathrm{d}\beta + \int_0^\mu a(\beta)\, c(\mu-\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big]. \end{aligned}$$

Es ist

$$\Big[\int_0^\infty a^\dagger(\alpha)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\quad \int_0^\mu a(\beta)\, c(\mu-\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big] = -\int_0^\mu c(\nu+\alpha)\, c(\mu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha;$$

und entsprechend

$$\Big[\int_0^\nu a(\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\quad \int_0^\infty a^\dagger(\beta)\, c(\mu+\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big] = \int_0^\nu c(\mu+\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha.$$

Nun wird aber die Summe dieser beiden Anteile gleich

$$\begin{aligned} &-\int_\nu^{\mu+\nu} c(\beta)\, c(\mu+\nu-\beta)\,\mathrm{d}\beta + \int_\mu^{\mu+\nu} c(\beta)\, c(\mu+\nu-\beta)\,\mathrm{d}\beta\\ &= \int_\mu^\nu c(\beta)\, c(\mu+\nu-\beta)\,\mathrm{d}\beta. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck endlich ist gleich

$$\tfrac{1}{2}\int_\mu^\nu \{c(\beta)\, c(\mu+\nu-\beta) + c(\mu+\nu-\beta)\, c(\beta)\}\,\mathrm{d}\beta = 0.$$

Ebenso heben sich in $[b_\nu, b_\mu]$ *diejenigen* Glieder fort, in denen zwei Faktoren a (ohne †) auftreten; und es bleibt danach nur:

$$-[b_\nu, b_\mu]\sqrt{\nu\,\mu}$$
$$= \Big[\int_0^\infty a^\dagger(\alpha)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_\mu^\infty a(\beta)\, c^\dagger(\beta-\mu)\,\mathrm{d}\beta\Big]$$
$$+ \Big[\int_\nu^\infty a(\alpha)\, c^\dagger(\alpha-\nu)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_0^\infty a^\dagger(\beta)\, c(\mu+\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big].$$

Hierin ist der erste Summand gleich

$$-\int_\mu^\infty c(\nu+\beta)\, c^\dagger(\beta-\mu)\,\mathrm{d}\beta + \int_{\mu+\nu}^\infty a(\beta)\, a^\dagger(\beta-\mu-\nu)\,\mathrm{d}\beta$$

und der zweite gleich

$$-\int_0^\infty c^\dagger(\alpha-\nu)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha + \int_{\mu+\nu}^\infty a^\dagger(\alpha-\mu-\nu)\, a(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha.$$

Diese zwei Summanden heben sich also ebenfalls auf, so daß

$$[b_\nu, b_\mu] = 0 \quad \text{für} \quad \nu, \mu > 0 \tag{22}$$

bewiesen ist.

Wir betrachten nun für $\nu \geqq \mu > 0$:

$$\sqrt{\nu\,\mu}\,[b_\nu,\ b_\mu^\dagger] = \Delta_1 + \Delta_2$$

mit

$$\Delta_1 = \Big[\int_0^\infty a^\dagger(\alpha)\, c(\nu+\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_0^\infty c^\dagger(\mu+\beta)\, a(\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big]$$
$$+ \Big[\int_0^\nu a(\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_0^\mu c^\dagger(\mu-\beta)\, a^\dagger(\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big]$$
$$+ \Big[\int_\nu^\infty a(\alpha)\, c^\dagger(\alpha-\nu)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_\mu^\infty c(\beta-\mu)\, a^\dagger(\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big];$$

$$\Delta_2 = \Big[\int_0^\nu a(\alpha)\, c(\nu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha,\ \int_0^\infty c^\dagger(\mu+\beta)\, a(\beta)\,\mathrm{d}\beta + \int_\mu^\infty c(\beta-\mu)\, a^\dagger(\beta)\,\mathrm{d}\beta\Big].$$

Wir bekommen:

$$\Delta_2 = \int_0^{\nu-\mu} a(\alpha)\, a(\nu-\mu-\alpha)\,\mathrm{d}\alpha + \int_\mu^\nu c(\nu-\alpha)\, c(\alpha-\mu)\,\mathrm{d}\alpha = 0;$$

und weiterhin ergeben die drei Summanden von Δ_1 der Reihe nach:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta \cdot \{a^\dagger(\alpha)\,a(\beta)\,\delta(\nu+\alpha-\mu-\beta) - \delta(\alpha-\beta)\,c^\dagger(\mu+\beta)\,c(\nu+\alpha)\}$$
$$= \int_0^\infty \mathrm{d}\alpha \cdot \{a^\dagger(\alpha)\,a(\nu-\mu+\alpha) - c^\dagger(\mu+\alpha)\,c(\nu+\alpha)\};$$

$$\int_0^\nu \mathrm{d}\alpha \int_0^\mu \mathrm{d}\beta \cdot \{\delta(\alpha-\beta)\,\delta(\nu-\alpha-\mu+\beta) - \delta(\alpha-\beta)\,c^\dagger(\mu-\beta)\,c(\nu-\beta)$$
$$- \delta(\nu-\alpha-\mu+\beta)\,a^\dagger(\beta)\,a(\alpha)\}$$
$$= \mu\,\delta(\nu-\mu) - \int_0^\mu \mathrm{d}\beta \cdot \{c^\dagger(\mu-\beta)\,c(\nu-\beta) + a^\dagger(\beta)\,a(\nu-\mu+\beta)\};$$

$$\int_\nu^\infty \mathrm{d}\alpha \int_\mu^\infty \mathrm{d}\beta \cdot \{\delta(\alpha-\beta)\,c^\dagger(\alpha-\nu)\,c(\beta-\mu) - \delta(\beta-\alpha-\mu+\nu)\,a^\dagger(\beta)\,a(\alpha)\}$$
$$= \int_\nu^\infty \mathrm{d}\alpha \cdot c^\dagger(\alpha-\nu)\,c(\alpha-\mu) - \int_\mu^\infty \mathrm{d}\beta \cdot a^\dagger(\beta)\,a(\nu-\mu+\beta).$$

Dies alles addiert gibt endlich

$$\Delta_1 = \mu\,\delta(\nu-\mu) - \int_0^\mu \mathrm{d}\beta \cdot c^\dagger(\mu-\beta)\,c(\nu-\beta) + \int_0^\mu \mathrm{d}\alpha \cdot c^\dagger(\alpha)\,c(\alpha+\nu-\mu)$$
$$= \mu\,\delta(\nu-\mu),$$

so daß wir tatsächlich

$$[b_\nu,\ b_\mu^\dagger] = \delta(\nu-\mu) \text{ für } \nu,\ \mu > 0 \qquad (23)$$

bewiesen haben. Durch (22) und (23) ist dann (17) in vollem Umfang erwiesen.

Wir hätten die zu (22), (23) führenden Rechnungen sehr vereinfachen können durch Benutzung von (20) statt (21); doch hätten sich dann gewisse Komplikationen aus dem Auftreten eines divergenten Ausdrucks $\infty - \infty$ ergeben.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat das hier betrachtete Problem eine sehr interessante Förderung erfahren durch eine Untersuchung von G. Wentzel[1]), die jedoch einen von dem hier verfolgten stark abweichenden Weg einschlägt.

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **92**, 337, 1934.

Physikalische Grundlagen der Plastik von Hohlspiegelbildern.

Von **Hans Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 23. Dezember 1934.)

Eine quantitativ definierte Eigenschaft der virtuellen Abbildung: die radiale Auflösung der Bildfläche, bedingt die Illusion der räumlichen Tiefe beim Hohlspiegelbild. Auf diese Weise werden auch die perspektivisch nicht motivierten Erfahrungen verständlich. — Das praktische Problem des großen Bildformats wird kurz berührt.

Diese Untersuchung dient der in weiten Kreisen bekannten Erfahrung, daß photographische oder sonstige Bilder in der virtuellen Abbildung durch Hohlspiegel oder Lupe die Eigenschaft haben, beim Zuschauer die Illusion einer dreidimensionalen Erscheinung hervorzurufen. Diese Illusion entsteht zweifellos unter der Zusammenwirkung von physikalischen Bedingungen und physiologischen und psychologischen Vorgängen. Im folgenden wird die geometrisch-optische Tatsache gezeigt, welche als notwendige und hinreichende Bedingung zu der erwähnten plastischen Illusion anzusehen ist. Zur Auffindung dieser Bedingung ist es notwendig, auf den empirischen Tatbestand hinzuweisen; die folgenden Angaben kann jeder leicht nachprüfen:

1. Die durch Hohlspiegel oder Lupe bewirkte virtuelle Abbildung eines normalen zweidimensionalen Bildes erscheint entschieden plastischer als ein vor dem Brennpunkt des Hohlspiegels bzw. der Lupe schwebendes reelles optisches Bild.

2. Die Plastik des virtuellen Bildes ist um so intensiver, je geringer der Abstand zwischen dem materiellen Bild und dem Brennpunkt ist.

3. Diese Plastik hat mit der perspektivischen Beziehung des Zuschauers zum Bild nichts Wesentliches zu tun; verschieden dimensionierte Exemplare desselben Bildes zeigen die unter 2. genannte Regel.

4. Der plastische Eindruck ist auch davon unabhängig, ob man das virtuelle Bild nur mit einem oder mit beiden Augen betrachtet. Die erwähnten und jedem zugänglichen Erfahrungen werden uns dazu verhelfen, die der plastischen Illusion zugrunde liegende wesentliche physikalische

Tatsache von den Begleitumständen zu isolieren. Diese Reduktion der Problemstellung scheint bisher nicht durchgeführt zu sein. Im Gegenteil, es herrscht auf diesem Gebiete eine Verwirrung der Begriffe, so daß manchmal die grundlegenden Gesetze der geometrischen Optik ignoriert werden[1]).

Aber auch die wissenschaftliche Literatur über geometrische Optik behandelt das vorliegende Problem nur in einer der historischen Entwicklung entsprechenden Beziehung und kann den oben angeführten empirischen Tatsachen nicht gerecht werden. Diese historisch bedingte Auffassung bezieht sich auf den sogenannten „Verant-Effekt": bei der Betrachtung des photographischen Bildes durch die Lupe entsteht durch virtuelle Verlegung und Vergrößerung annähernd die ursprüngliche Perspektive. Die oben angeführten Erfahrungen zeigen aber, daß die durch Hohlspiegel bzw. Lupe bewirkte Plastik des virtuellen Bildes von perspektivischen Beziehungen weitgehend unabhängig ist. Die experimentelle Entscheidung ist sehr einfach: man betrachtet die Vergrößerung (Papierbild oder Projektion) einer Photographie vom perspektivisch richtigen Punkte aus und

---

[1]) Dieser Einwand gilt auch gegen eine Neuerscheinung: G. Kögel, Der plastische Film (Stuttgart 1934). — Das Buch offenbart erstaunliche Mißverständnisse. Es ist die Erfüllung einer wissenschaftlichen Pflicht, die elementaren Tatsachen der Optik dem quantitativen Inhalt des genannten Werkes gegenüberzustellen. — Auf S. 70 wird zur Erklärung der Plastik des Hohlspiegelbildes behauptet: „Beim Betrachten eines Bildes im Spiegel mit zwei Augen glauben wir, *ein* Bild zu sehen, sehen in der Tat *zwei Bilder*." Demgegenüber ist es doch bekannt, daß die Lage des Hohlspiegelbildes durch Brennweite des Spiegels und Lage des materiellen Bildes eindeutig (— bis auf unmerklich kleine Abbildungsfehler —) festgelegt ist. Also beide Augen sehen dasselbe geometrisch lokalisierte Bild. — Auf S. 87 findet man die Behauptung, daß es möglich sei, in einem großen Raum das Hohlspiegelbild so zu zeigen, daß alle Zuschauer (vorn und hinten) das Bild unter demselben Winkel zu sehen bekommen, weil das Bild — meint der Autor — um so größer wird, je mehr man sich von ihm entfernt (also im Gegensatz zu den bekannten Tatsachen). — Es wird auf S. 88—90 vorgeschlagen, in den Lichtspieltheatern *reelle* Hohlspiegelbilder zu zeigen. Der Autor meint, diese Anordnung würde bei einer mäßigen Dimension des Hohlspiegels besser funktionieren, als die Anordnung für virtuelle Bilder. Von anderen Fragen (seitliche Sichtbarkeit, Plastik usw.) ganz abgesehen, sieht man die folgenden geometrischen Verhältnisse: es seien D der Durchmesser, F die Brennweite des Spiegels, ferner A der Durchmesser des vor dem Brennpunkt des Spiegels schwebenden reellen optischen Bildes, dessen Abstand von einem mittleren Platz im Zuschauerraum B beträgt. Dann gilt die einfache Ungleichung: $\frac{A}{B} < \frac{D}{F+B}$. Sind A und B vorgegeben, so ist es noch zu beachten, daß D/F unterhalb einer Grenze bleiben muß, um starke Verzerrungen zu vermeiden. So führt obige Ungleichung zu einer übermäßigen Größe für D.

vergleicht diese mit der ebenso großen virtuellen Hohlspiegelabbildung des ursprünglichen Bildes. Man empfindet, daß die Plastik des Hohlspiegelbildes weitaus überlegen ist. Es handelt sich also zweifellos um etwas anderes als um perspektivische Beziehungen.

Das Auge unterscheidet eine große Mannigfaltigkeit von Lichtempfindungen außer Farbe und Helligkeit. Man denke an die Worte: matt, glänzend, usw., mit denen das Streulicht von materiellen Oberflächen bezeichnet wird. In dieser Hinsicht ist etwas zum Problem der Hohlspiegelplastik zu sagen. Untersuchen wir genauer die virtuelle Hohlspiegelabbildung einer Bildebene. Je näher die materielle Bildebene dem Brennpunkt steht, um so stärker ist die Verzerrung in der Abbildung. Die in bekannter Weise eintretende Verzerrung des Bildes ist in diesem Zusammenhang unwichtig. Die virtuelle Abbildung ist aber noch mit einer anders gearteten Verzerrung verknüpft, welche nicht unmittelbar wahrgenommen werden kann und folglich normalerweise nicht beachtet zu werden braucht. Diese latente Erscheinung ist die *radiale Dilatation* der virtuellen Bildfläche in der jeweiligen Sehrichtung.

Es seien x der Abstand des materiellen Bildes vom Brennpunkt; y die Entfernung des virtuellen Bildes vom Spiegel. Setzen wir voraus, daß x gegen die Brennweite klein ist, so wird y groß und die virtuelle Bildfläche erhält eine Unschärfe in der Richtung des zum Auge führenden Strahlensystems. Bezeichnen wir diese radiale Dilatation der virtuellen Bildfläche mit Δ, so gilt die Beziehung:

$$\frac{\Delta}{y} = \frac{\delta}{x},$$

wo δ eine von der Brennweite und vom Winkel zwischen Sehrichtung und optischer Achse abhängige Größe ist. Je kleiner x bei demselben Spiegel ist, um so größer wird Δ/y, und damit auch der plastische Eindruck. Mit zunehmender Brennweite nimmt δ und damit Δ ab. — Eine direkte experimentelle Prüfung der hier gegebenen Darstellung ist in verschiedener Hinsicht durchführbar. Nähere Einzelheiten gehören aber nicht in diese Veröffentlichung.

Die radiale Dilatation der virtuellen[1]) Bildfläche wird vom Auge natürlich nicht direkt — als geometrische Tatsache — empfunden, sondern

[1]) Diese Dilatation tritt auch bei sehr fernen reellen Abbildungen auf, welcher Fall aber ohne praktisches Interesse ist.

in anderer Weise. Oben wurde darauf hingewiesen, daß das Auge die optischen Eigenschaften von Oberflächen mit großen qualitativen Unterschieden empfindet. Ein ähnlicher Fall liegt vor, wenn man ein materielles Flächenbild mit einem virtuellen Hohlspiegelbild vergleicht; man hat den Eindruck, als wäre das Hohlspiegelbild nicht mehr an eine lokalisierbare Substanz gebunden.

Auf Grund dieser Untersuchung erscheint es übrigens unsicher, ob ein Hohlspiegel mit sehr großer Brennweite und Öffnung dieselbe günstige Plastik zeigen würde wie die handlichen Exemplare. Es besteht aber die Möglichkeit, die gefundenen physikalischen Bedingungen der Hohlspiegelplastik mit Hilfe anderer Einrichtungen bei einem großen Bildformat zu verwirklichen.

Studie mit ThC″.

Von **Joh. Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 4. Januar 1935.)

Während in der analytischen Chemie die Trennung des Thalliums von Blei durch die Sulfatfällung des letzteren erfolgt, fand sich beim Studium chemischer Reaktionen mit dem radioaktiven Thalliumisotop ThC″, daß in den Bleisulfatniederschlag in reproduzierbarer Weise bestimmte Anteile der ursprünglich mit der Bleinitratlösung vermischten γ-Aktivität des ThC″ NO_3 mit eingehen. Die folgende kleine Übersicht bringt die Beziehung zwischen prozentischem Anteil der Gesamtaktivität und gefällter Bleimenge zum Ausdruck:

Millimol Blei	Am Bleisulfat gemessene γ-Aktivität als %-Gehalt der Gesamtaktivität %	Millimol Blei	Am Bleisulfat gemessene γ-Aktivität als %-Gehalt der Gesamtaktivität %
0,05	53	0,1	83
0,08	64	0,15	83

Der Bleisulfatniederschlag wurde zweimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Millimol Blei	Millimol Tl	Am $PbSO_4$ gemessene γ-Aktivität in prozentischen Anteilen der Gesamtaktivität %	Berechnete Menge Tl mg	Durch Analyse des Filtrats gefundene Menge Tl mg
0,18	0,04	12	1	
0,18	0,04	10	0,8	0,9
0,18	0,4	2,3	1,9	
0,18	0,008	40	0,65	0,6
0,18	0,008	33	0,54	0,58
0,18	0,008	35		
0,18	0,008	34		
0,15	0,04	5,3	0,43	0,4
0,15	0,04	5	0,41	

Zur Entscheidung der Frage, ob auch nicht aktives Thallium in diese Fällung mitgeht, wurde ThC″ NO_3 mit einer Thalliumnitratlösung aufgenommen, mit $Pb(NO_3)_2$ vermischt und die γ-Aktivität der Bleisulfat-

fällung gemessen. Verteilt sich das radioaktive Isotop gleichmäßig über die gesamte Tl-Menge, dann muß der Prozentgehalt der am Niederschlag gefundenen Gesamtaktivität den Bruchteil Tl geben, der am $PbSO_4$ sitzt. Die Kontrolle wurde durch die Analyse des Filtrates ausgeführt.

Die Werte der letzten und vorletzten Reihe stimmen recht gut überein, so daß gezeigt ist, daß mit einem so kurzlebigen Indikator wie ThC'' physikalisch-chemische Probleme in Angriff genommen werden können. Ob es sich bei der hier angeschnittenen Frage um eine erzwungene Isomorphie oder Adsorption an oberflächenreichen Kristallen handelt, kann, wenn Zeit und Mittel zur Verfügung stehen, durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Hinzugefügt sei, daß der Versuch, das ThC'' durch La^{+++} zu verdrängen, nicht Erfolg hatte.

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung des ThC'', dessen Reinheit sowohl als auch Identität als Thalliumisotop durch diese Versuche erwiesen ist, diente 10 mg Radiothor, das die Auer-Gesellschaft kostenlos zur Verfügung stellte.

Die Sammlung des aktiven Niederschlags erfolgte im Thornator über eigens von dieser Firma präparierter Kohle.

Die aktive Kohle wurde mit 30%iger HNO_3 zweimal ausgekocht und von unlöslichen kolloidalen Bestandteilen, die beim radioaktiven Rückstoß stören, über einem engporigen Jenaer Glasfilter abfiltriert.

Berlin, 2. Januar 1935.

Untersuchung der Schiebegleitung an Zinneinkristallen.

Von **K. Bausch** in Stuttgart.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1934.)

Die Versuchskristalle werden durch geeignete Einlötung so im Polanyischen Dehnungsapparat angeordnet, daß nur Schubkräfte in Gleitebene und -richtung wirken. Es wird nach Belieben jedes der bekannten Gleitsysteme zum Gleiten gebracht und das neue Gleitsystem [010] (100) gefunden. Variation der Zugrichtung gegen die kristallographische Gleitrichtung ergibt dennoch Translation nach der letzteren, außer wenn die Zugrichtung mit einer niedrig indizierten Gitterrichtung nahe übereinstimmt. Aufnahme der Verfestigungskurven mit verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten, mit verschieden starren Meßfedern, bei verschiedenen Temperaturen und mit und ohne Temperpausen dient zur theoretischen Erörterung der Kristallplastizität.

§ 1. Problemstellung.

In zahlreichen Arbeiten wurde im letzten Jahrzehnt das plastische Verhalten der Metalleinkristalle untersucht. Aber trotz einer Fülle von Einzeltatsachen über Gleitbeginn, Gleitverfestigung, Abhängigkeit des Gleitvorgangs von Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit usw. haben diese Arbeiten die Frage nach dem Wesen der Metalleinkristallgleitung nur wenig geklärt. Sie brachten an grundlegenden Erkenntnissen bis jetzt eigentlich nur das Schubspannungsgesetz[1]), welches aussagt, daß die Gleitung in bestimmten kristallographischen Ebenen längs bestimmter kristallographischer Richtungen erfolgt und beim Überschreiten einer in dieser Richtung wirkenden Grenzschubspannung einsetzt. Ob aber außer den schon gefundenen auch noch andere kristallographische Ebenen und Richtungen sich als Gleitebenen und Gleitrichtungen betätigen, ob die Gleitung auch schief oder gar quer zu solchen ausgezeichneten Richtungen erfolgen kann, die Frage also, ob gewisse Gleitelemente notwendige Attribute der Gleitung sind, ist durch direkte Versuche noch nicht geklärt. Selbst die Verfestigungskurve läßt sich nur mit systematischen Fehlern behaftet angeben, die in der seither üblichen Methode der Kristalluntersuchung durch Längsdehnungsversuche begründet liegen. Es erfolgt ja bei dieser Art der Dehnung die Abgleitung bekanntlich in Form der komplizierten Biegegleitung, die sich 1. nur unter der Voraussetzung mathematisch erfassen läßt, daß sich der eingespannte Kristall über seine ganze Länge gleichzeitig und gleichmäßig dehnt, was natürlich in Wirklichkeit nie völlig stimmt, und bei der 2. durch die Verbiegung jeder einzelnen Gleitebene eine zusätzliche Verfestigung eintreten muß.

[1]) Vgl. P. Rosbaud u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925.

Das Ziel dieser Arbeit war es, statt der Biegegleitung mit ihren schwer zu erfassenden Mängeln ein Verfahren der plastischen Verformung zu finden, bei dem die Gleitung ausschließlich in den Gleitebenen längs der Gleitrichtung, also unter Vermeidung des Verbiegens erfolgt. Dieser von

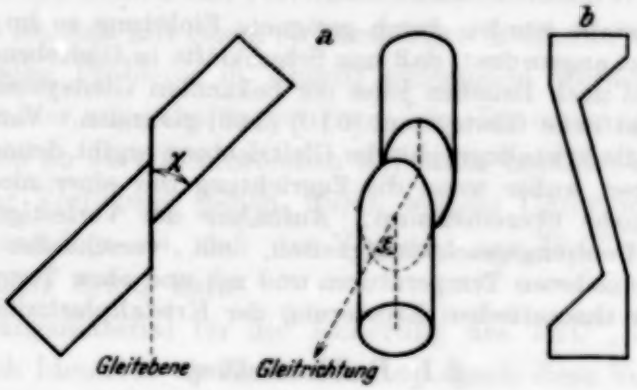


Fig. 1. a) Schiebegleitung; b) Biegegleitung bei Längsdehnung.

uns als „Schiebegleitung" bezeichnete Gleitprozeß besteht also im Idealfall darin, daß eine einzige Gleitebene des Kristalls in einfacher Translation über ihre Nachbarebene weggleitet (vgl. Fig. 1).

Die hierfür entwickelte Anordnung soll in § 2 beschrieben werden. Die mit ihr unternommenen Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Fragen:

1. Angabe der bei reiner Schiebegleitung sich ergebenden Verfestigungskurven der Gleitebenen (110) und (100) in Gleitrichtung [001].
2. Auffindung anderer kristallographischer Gleitrichtungen unter Beibehaltung der Gleitebenen (110) und (100).
3. Untersuchung der Gleitung in den genannten Ebenen bei beliebiger Zugrichtung.
4. Vergleich der Gleitkurven mit und ohne Erholungspausen bei Benutzung verschiedener Meßfedern.

§ 2. Apparatur.

Zur Bearbeitung der genannten Fragen ergab sich die Notwendigkeit, den Kristall so zwischen zwei sich in geringem Abstand gegenüberstehenden Fassungen zu befestigen, daß 1. die Ebenen der Gleitflächen zu den Ebenen der Fassungen parallel waren, damit alle an den Fassungen angreifenden Zugkräfte in den Gleitflächen nur Schubspannungen hervorrufen konnten, und 2. sich außer der kristallographischen Gleitrichtung auch jede andere in der Gleitebene liegende Richtung in die Zugrichtung einstellen ließ. Die Erfüllung dieser Bedingungen setzte genaue Bekanntschaft der Lage von

Gleitebene und Gleitrichtung im Kristall voraus. Man mußte also kennen: a) den Winkel χ zwischen der Gleitebene und der geometrischen Achse des zylinderischen Versuchsstücks, b) die Lage der großen Achse der auf dem zylindrischen Kristall sich abzeichnenden Gleitellipsen, markiert durch eine bestimmte Mantellinie φ, und c) den Winkel ε zwischen der großen Ellipsenachse und der kristallographischen Gleitrichtung. Über die röntgenographische Bestimmung dieser Stücke siehe § 3.

Die erste der an die Fassungen gestellten Bedingungen wurde erreicht durch Einlöten des Versuchskristalls zwischen zwei mit schiefen Bohrungen versehene Messingklötzchen derart, daß die Gleitebenen parallel zu den Grundebenen der Klötzchen verlaufen, die zweite Bedingung dadurch, daß die Klötzchen genau passend und drehbar in zwei mit Winkelteilungen versehene Ringhalter gesetzt wurden, wo sie in jeder beliebigen Stellung fixiert werden konnten (Fig. 2). Sollte die kristallographische Gleitrichtung [001] in die Zugrichtung fallen, so hatte man die Klötzchen in den Ringfassungen aus der symmetrischen Stellung um den genannten Winkel ε herauszudrehen.

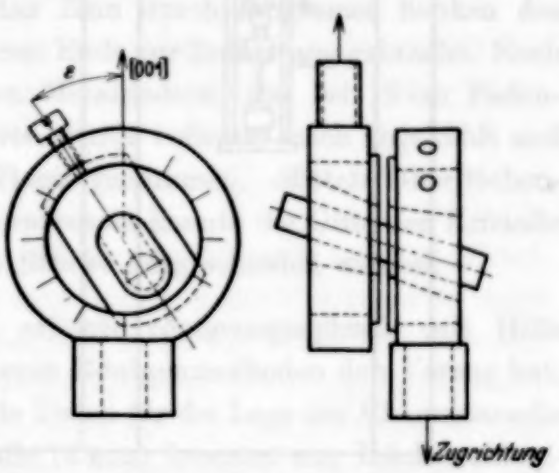


Fig. 2. Einlötvorrichtung zur Untersuchung der Kristalle durch Schiebegleitung.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, mit Hilfe von eigens zu diesem Zwecke konstruierten Hilfsvorrichtungen die Einlötung des Kristalls in der richtigen Stellung zu gewährleisten. Zwischen beiden Klötzchen wurde bei der Einlötung durch Einlegen von etwa 0,5 mm dicken Messingplättchen ein frei abgleitbares „Gleitebenenpaket" von bestimmter Dicke ausgespart. Die genaue Schichtdicke wurde dann jeweils durch Abtasten mit Nadeln verschiedener Dicke festgestellt und schwankte zwischen 0,5 bis 0,6 mm.

Der Dehnungsapparat, in den die Ringfassungen zum Dehnungsversuch eingesetzt wurden, war nach dem Prinzip des Polanyischen gebaut und hatte das in Fig. 3 skizzierte Aussehen. Der lange schmale Bau des beweglichen Apparatteils A gestattete es, den Kristall während des Versuchs in Temperaturbäder zu bringen. Der Antrieb erfolgte motorisch über die mit einem Schneckenkranz versehene Mikrometertrommel T. Da die Trommel eine Teilung von 120 Teilstrichen besaß und auf eine Spindel S von 1,2 mm Ganghöhe wirkte, konnten also noch Senkungen

der Spindel von $^1/_{1000}$ mm gemessen werden. Mit Hilfe verschiedener Zahnradvorgelege war es möglich, die Senkgeschwindigkeit des Apparats in 12 Stufen im Verhältnis 1 : 150 zu variieren, wobei beim langsamsten Tempo eine Senkung um 1 mm in 13 Minuten erfolgte. Normalerweise wurden aber die Messungen bei einer Geschwindigkeit ausgeführt, bei der die Zeit für 1 mm Senkung $6^1/_2$ Minuten betrug.

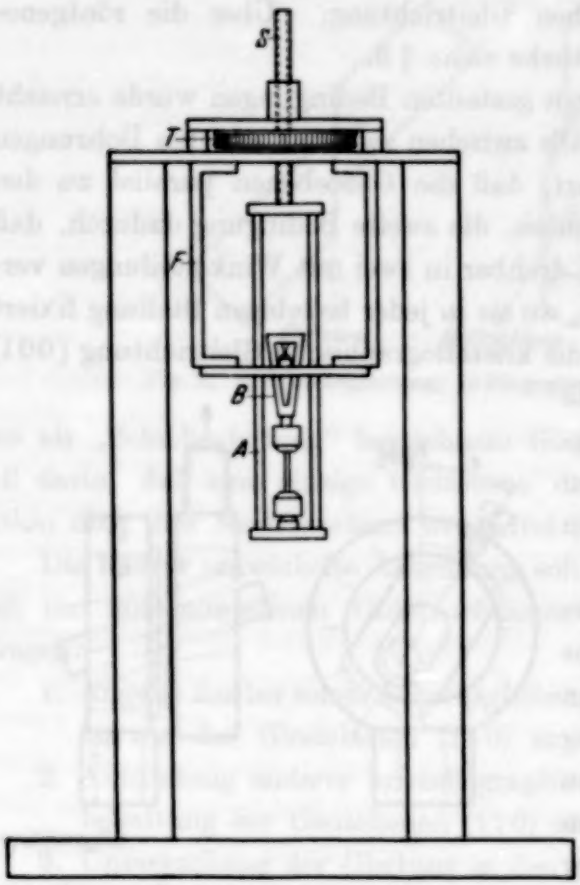


Fig. 3. Dehnungsapparat.

Von den Ringfassungen, in denen der Versuchskristall saß, war die untere durch eine Klemme mit dem beweglichen, die obere über einen Bügel *B* mit Spitze und über eine Plattfeder mit Spiegel mit dem festen Apparatteil *F* verbunden. Die Durchbiegung der Plattfeder, gemessen durch den Skalenausschlag des vom Spiegel auf eine Skale abgebildeten Fadens einer Lampe, ist ein Maß für den auf den Kristall wirkenden äußeren Zug, die Differenz zwischen Apparatsenkung und Federdurchbiegung ist direkt gleich der Abgleitung des Kristalls in mm. Es ist demgemäß eine doppelte Eichung der Plattfeder nötig: 1. Zusammenhang zwischen Skalenausschlag und dem an der Feder wirkenden Zug, und 2. Zusammenhang zwischen Skalenausschlag und Federdurchbiegung.

Der Meßbereich der Feder betrug 10 kg, die normalerweise vorkommenden Zuglasten 3 bis 5 kg. Eine Belastung von 1 kg lieferte einen Skalenausschlag von 57 mm, eine Federdurchbiegung von 1 mm einen Ausschlag von 228 mm. Es konnten also Änderungen des Zugs von 10 g und Änderungen der Federdurchbiegung von $^1/_{500}$ mm noch bequem beobachtet werden. Die Ablesung der Skale erfolgte visuell und konnte in Abständen von $^1/_{20}$ zu $^1/_{20}$ mm Apparatsenkung vorgenommen werden mit Hilfe eines

von der Mikrometertrommel in den entsprechenden Zeitabständen ausgelösten hörbaren Signals.

§ 3. Züchtung und Orientierungsbestimmung der Versuchskristalle.

Züchtung. Die verwendeten Sn-Einkristalle wurden nach dem Verfahren der fortschreitenden Kristallisation von Obreimow und Schubnikow[1]) hergestellt, also durch allmähliches Erstarren aus der Schmelze. Durch einseitige elektrische Heizung wurde auf einer waagerechten Kupferplatte ein Temperaturgradient erzeugt. Auf der Platte lag der zur Züchtung der Kristalle verwendete, mit einer Bohrung von 4 mm Durchmesser versehene Graphit- oder Eisentiegel. Mit Hilfe eines Schiebers wurde das flüssige Zinn aus einem am heißeren Ende gelegenen Vorratsraum des Tiegels in die Bohrung gepreßt, bis das Ende des Fadens auf der anderen Seite des Tiegels zum Vorschein kam. Dort wurde ein Impfkristall von der gewünschten Orientierung angesetzt und nun das Zinn durch langsames Senken des Heizstroms vom kälteren zum heißeren Ende zur Erstarrung gebracht. Nach vollständigem Erstarren des ganzen Metallfadens, was bei 12 cm Fadenlänge etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden dauerte, wurde vollends rasch abgekühlt und der Kristall aus dem zerlegbaren Tiegel genommen. Mittels Oberflächenätzung in Salzsäure mit Kaliumchloratzusatz konnte die Güte der Kristalle äußerlich festgestellt und schlechte Stücke ausgeschieden werden.

Orientierungsbestimmung. Sie erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Laue-Aufnahmen, was vor anderen Röntgenmethoden den Vorzug hat, daß eine einzige Aufnahme schon alle Daten für die Lage der Elementarzelle gibt. Wegen der Dicke der Kristalle (4 mm) konnten nur Rückstrahlaufnahmen in Frage kommen. Die Indizierung derselben war dank einer von Herrn E. Schmid in unserem Institut erprobten Methode sehr einfach. Eine für die geometrischen Verhältnisse der Kamera und den Filmabstand berechnete Schablone wird zum Auftragen der gnomonischen Projektion der Laue-Punkte auf eine gläserne Kugelschale benutzt und das so gewonnene Punktdiagramm durch Drehen und Verschieben der Kugelschale mit einem auf gleich großer Holzkugel aufgezeichneten reziproken Zinngitter zur Deckung gebracht. Markiert man nun die zu den gewünschten Gleitebenen und -richtungen gehörigen Reflexpunkte auf der Glaskugel, so ist die Lage der Elementarzelle des untersuchten Kristalls in bezug auf zwei festgelegte Achsen nach höchstens halbstündiger Indizierungsarbeit bestimmt.

---

[1]) L. Obreimow u. L. Schubnikow, ZS. f. Phys. **25**, 31, 1924.

Als Bezugsachsen wurden gewählt die geometrische Achse A des Versuchskristalls und die Normale N im Auftreffpunkt des Primärstrahls auf die zylindrische Kristalloberfläche, beide markiert durch zwei Punkte der gläsernen Polkugel. Ist G der bereits indizierte Reflex einer Gleitebene, etwa (110), so ist die Lage der Gleitebenennormalen n bestimmt durch Angabe des Winkels χ^* zwischen n und A und des Winkels φ zwischen dem Großkreis durch n und A und dem Großkreis durch N und A. Die große Achse OE (bzw. $O'E'$ in der Fig. 4 rechts) der Gleitellipse ist also festgelegt

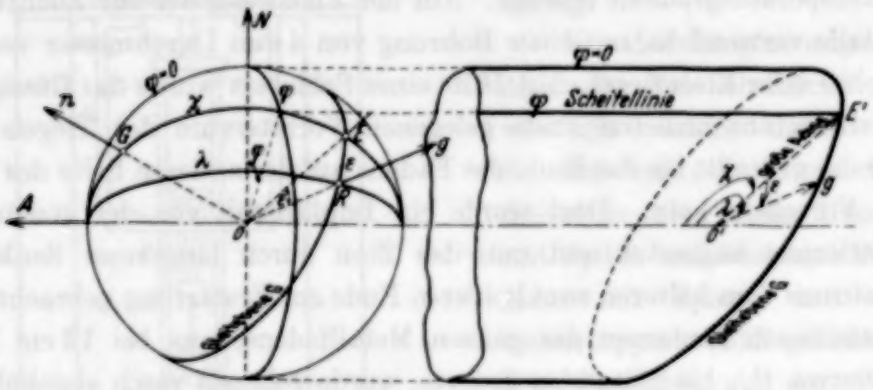


Fig. 4. Bestimmung der Orientierungselemente auf dem Kristallzylinder.

durch Angabe ihres Winkels $AOE = 90 + \chi^* = \chi$ gegen die Kristallachse A und des Winkels φ, auf dem Kristall markiert durch die gegen N und die Nullmantellinie um φ gedrehte Mantellinie. Trägt man E in das Punktdiagramm der Glaskugel ein, so gibt der Winkelabstand $ER = \varepsilon$ den Winkel zwischen großer Achse der Gleitellipse und Gleitrichtung g an. χ ist nun der Winkel, unter dem der Kristall in die Klötzchen eingelötet werden muß, und zwar derart, daß die Mantellinie φ Symmetrielinie ist, ε der Winkel, um den die Klötzchen in ihren Ringfassungen verdreht werden müssen. Dann fallen Gleitrichtung und Zugrichtung zusammen und der Zug greift tangential zur Gleitebene an.

Der Fehler bei der Lagebestimmung der Gleitelemente betrug höchstens $\pm 1^0$. Von den möglichen Ablesefehlern abgesehen, konnten systematische Fehler nur zustande kommen durch ungenaues Einsetzen der Versuchskristalle in die Röntgenkamera. So bedingte ein kleines Abweichen des Abstandes Kristall—Film von dem der Berechnung der Schablone zugrunde gelegten Abstand eine geringe Verzerrung der Polfigur, so daß sich die Punkte nicht genau mit denen der Holzkugel zur Deckung bringen ließen. Weit wichtiger war es jedoch, den Kristall so in die Kamera einzusetzen, daß der Röntgenstrahl die Kristalloberfläche symmetrisch, und zwar

gerade in der Nullmantellinie (deren Normale N ist) trifft. Die hierbei begangenen Fehler mußten natürlich viel schwerer ins Gewicht fallen, denn sie lieferten eine falsche Bezugsachse für den Winkel φ, wobei wegen der Kleinheit der Objekte leicht erhebliche Fehler entstehen können. Aber bei sorgfältiger Justierung der Kristalle darf dieser Fehler 1 bis 2^0 nicht übersteigen.

Eine Kontrolle des röntgenographischen Befundes war wenigstens für den Winkel χ möglich. Es gelingt nämlich an längsgedehnten Kristallstücken meistens leicht, den Winkel zwischen Gleitebene und Drahtachse durch Ausmessung der Gleitellipsen an der Stelle, wo das gedehnte Band in den runden Kristall übergeht, zu messen, und es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Winkel φ und ε gibt es leider keine Vergleichsmöglichkeiten von gleich großer Genauigkeit.

§ 4. Meßergebnisse.

Es wurden zunächst durch Vorversuche einige für die Bewertung der Messungen wichtige Fragen geklärt. Da ja bekanntlich die Verfestigung stark von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängt, wurde festgestellt, wie klein die Geschwindigkeit zu wählen ist, damit eine weitere Verkleinerung keine merkliche Veränderung der Dehnungskurve mehr ergibt. Diese Grenze zeigte sich erreicht bei einer Senkungsgeschwindigkeit von 0,00256 mm/sec, d. h. einer Dauer von $6^1/_2$ Minuten für 1 mm Senkung. Ferner mußte die Festigkeit der Einlötung der Probekristalle geprüft werden, um sicher zu sein, daß nicht etwa ein Nachgeben der Einlötung eine eingetretene Scherung vortäuscht. Zu diesem Zwecke wurden statt der Einkristallproben solche von Polykristallen oder Messingstäbchen unter 40^0 eingelötet und in den Dehnungsapparat gespannt. In beiden Fällen zeigte sich selbst bei 10 kg Zuglast noch kein Gleiteffekt bzw. ein Ausreißen der eingelöteten Stücke.

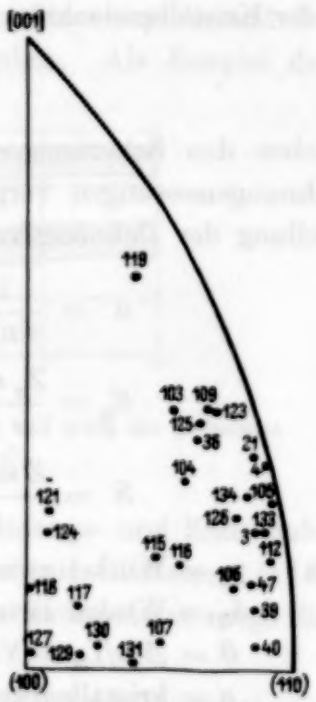


Fig. 5. Lage der Kristallachsen im reziproken Zinngitter.

Die Orientierung der für die Messungen benutzten Kristalle zeigt die Fig. 5, dargestellt durch stereographische Projektion der Kristallängsachse in bezug auf den Einheitssektor des reziproken Zinngitters. Kristalle, bei denen der Winkel

zwischen Längsachse und Gleitebene weniger als 40° betrug, konnten für die Messungen nicht benutzt werden, da die Ausmaße der Einlötklötzchen das Anbringen derart schiefer Bohrungen nicht zuließen und die Festigkeit der Einlötung in diesem Falle doch nicht mehr sicher schien.

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse beschrieben, die die Scherungsmessungen nach den Gleitebenen (110) und (100) ergaben. Es sei vorweggenommen, daß nicht nur Gleitung in Richtung der vierzähligen Achse [001] erhalten wurde, sondern, sogar bei Zimmertemperatur, im Falle der Ebene (110) als Gleitebene in Richtung der Zellendiagonale [111] und im Falle der Ebene (100) als Gleitebene in Richtung der Zellenkante [100]. Die für verschiedene Kristalle erhaltenen Scherungskurven enthalten zunächst noch die Abhängigkeit von der Orientierung der Gleitebene in bezug auf die Kristallachse und mußten deshalb auf die orientierungsunabhängigen Koordinaten

$$S = \frac{\text{Schubspannung}}{\text{mm}^2 \text{ der Gleitebene}} \quad \text{und} \quad a = \frac{\text{linearer Gleitweg}}{\text{Dicke der gleitenden Schicht}}$$

umgerechnet werden. Ist χ der Winkel der Gleitebene gegen die Längsachse, q der Kristallquerschnitt und Z die augenblicklich wirkende Zugkraft, so ist

$$S = \frac{Z \cdot \sin \chi}{q}.$$

Neben den Scherungsversuchen wurden vergleichsweise vielfach Längsdehnungsmessungen vorgenommen. Die Umrechnungsformeln zur Darstellung der Dehnungskurven in einem S, a-Diagramm lauten[1]):

$$a = \frac{1}{\sin \chi_0} \left[\sqrt{(1+\vartheta)^2 - \sin^2 \lambda_0} - \cos \lambda_0 \right],$$

$$S_0 = \frac{Z_0 \sin \chi_0 \cos \lambda_0}{q},$$

$$S = \frac{Z \sin \chi_0}{q} \cdot \frac{\sqrt{(1+\vartheta)^2 - \sin^2 \lambda_0}}{1+\vartheta},$$

wo χ_0 = Winkel zwischen Kristallachse und Gleitebene,
λ_0 = Winkel zwischen Kristallachse und Gleitrichtung,
$\vartheta = \Delta L / L_0$ = Verlängerungsverhältnis des Kristalls,
a = kristallographische Abgleitung,
Z_0, S_0 = wirksame Kraft bzw. Schubspannung beim Gleitbeginn,
Z, S = wirksame Kraft bzw. Schubspannung zum Zeitpunkt der Dehnung ϑ.

[1]) Vgl. E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926.

§ 5. Schiebegleitungsmessungen mit (110) *bzw.* (100) *als Gleitebene und* [001] *als Gleitrichtung.*

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 6 und 7 zusammengefaßt. Nur in Fig. 6 im Falle der Gleitebene (110) sind die Verfestigungskurven sämtlicher Messungen wirklich gezeichnet. In Fig. 7 sowie später in Fig. 16

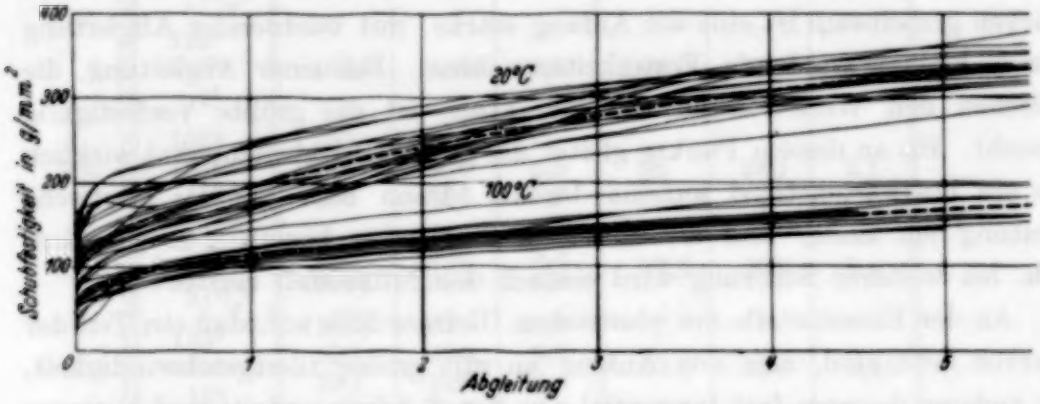


Fig. 6. Schiebegleitungskurven mit [001] als Gleitrichtung und (110) als Gleitebene bei Zimmertemperatur und bei 100° C.

sind der Übersichtlichkeit wegen nur die Grenzen der Streubereiche und der Verlauf einer mittleren Verfestigungskurve angegeben. Als Beispiel der

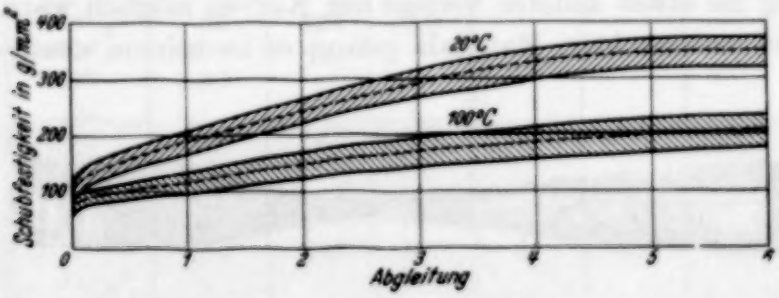


Fig. 7. Schiebegleitungskurven mit [001] als Gleitrichtung und (100) als Gleitebene bei Zimmertemperatur und bei 100° C.

Wertetabellen, die der Berechnung der mittleren Anfangs- und Endschubspannung dienten, sei Tabelle 1 für die Messungen mit Gleitebene (110) bei Zimmertemperatur angeführt. Für die anderen Gleitsysteme möge die Angabe der Mittelwerte genügen.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und bei 100° C vorgenommen, teils in der Absicht, die bekannte Temperaturabhängigkeit der Plastizität zu prüfen, teils in der Hoffnung, daß der Schwankungsbereich der Kurven bei erhöhter Temperatur ein kleinerer sein könnte. Solche Kurven, die bei einer Reproduktion der Messung grobe Abweichungen ergaben,

wurden von der Mittelbildung ausgeschlossen, denn es konnte angenommen werden, daß es sich in diesen Fällen um mangelhaft gewachsene Einkristalle handelte. Obwohl manche Kristallexemplare außerordentlich gut reproduzierbare Kurven lieferten, wurden doch auch Abweichungen von 10 bis 15% zugelassen, denn Schwankungen von dieser Größe scheinen auch nach den Erfahrungen früherer Arbeiten durchaus normal zu sein. Allen Kurven gemeinsam ist eine am Anfang starke, mit wachsender Abgleitung immer kleiner werdende Festigkeitszunahme. Bei einer Abgleitung, die zwischen den Werten 5 bis 8 liegen kann, ist die größte Verfestigung erreicht. Bis zu diesem Punkte gleitet das ganze Gleitebenenpaket wirklich wie ein Postkartenstapel aufeinander ab. Dann aber hat die plastische Gleitung ein Ende, und die einzelnen Postkarten beginnen einzureißen, d. h. bei weiterer Scherung wird einfach der Einkristall zerstört.

An der Einsatzstelle des plastischen Gleitens fällt auf, daß ein Teil der Kurven sehr steil, also von Anfang an mit großer Gleitgeschwindigkeit, ein anderer dagegen fast tangential aus der S-Achse austritt und langsam und stetig umbiegt. Als Streckgrenze S_0 wird in allen Fällen der Wert der Schubspannung beim Einsetzen ausgiebiger Gleitung genommen.

Es schien von Interesse, zum Vergleich mit der Schiebegleitung auch Längsdehnungsmessungen vorzunehmen, da hier infolge des Schemas der Biegegleitung ein etwas anderer Verlauf der Kurven möglich wäre. Trotz der Fülle des untersuchten Materials gelang es in keinem einzigen Fall,

Fig. 8. Längsdehnung nach (110), Nachdehnung nach (100); Gleitrichtung [001]. Vergrößerung 1 : 2,5.

Längsdehnung nach der Gleitebene (100) zu erhalten, sondern es trat immer zuerst das Gleitsystem (110) in Tätigkeit. Allerdings wurde dies in manchen Fällen schon bald abgelöst durch eine Nachdehnung nach (100), und zwar sowohl bei Zimmertemperatur, z. B. bei Kristall 115 und 117, als auch bei 100° C, so bei den Kristallen 124 und 127 (siehe Fig. 8).

Die Längsmessungen bei Zimmertemperatur sind in Tabelle 1 angefügt: die Mittelwerte der Anfangs- und Endschubspannung decken sich befriedigend mit denen bei der Schiebegleitung. Auch die Kurvenform zeigt keine

Tabelle 1. Gleitung nach (110) und [001] bei Zimmertemperatur.

Kristall-Nr.	χ / λ / ε	Scherungsmessungen S_0	Scherungsmessungen S_e	Scherungsmessungen a	Längsdehnungsmessungen S_0	Längsdehnungsmessungen S_e	Längsdehnungsmessungen a	Bemerkungen
3	66° 66° 17½°	95	245	7,2	90	296	2,8	
4	123° 123° 2°	108	230	7,5	96	265	3,2	
103	136° 134° 15°	107 (135)[1] 109	— 306 286	— 5,3 5,3	98	280	3,1	
104	54° 57° 21½°	130 (100) (140)	368 375 326	5,7 5,0 5,5	77,5	296	2,1	
110	133° 130° 13°	100 100 92	324 326 316	6,9 6,4 6,8	91	284	3,45	
115	60° 70° 44°	120	358	5,0	126	353	0,8	Nachdehnung (100)
116	117½° 110° 42½°	104 124	332 342	6,5 5,8	120	320	0,65	
118	138½° 107° 89°	80 108 80	321 — —	7,0 — —				(110) [001] (110) [00$\bar{1}$] (110) [00$\bar{1}$]
	42° 107° 92½°	80 90	323 —	5,8 —				($\bar{1}$10) [001] ($\bar{1}$10) [00$\bar{1}$]
125	47½° 50° 11½°	100	340	5,7	66	284	2,8	
133	66° 67½° 5°	124	358	7,8				
134	61° 62½° 9°	84	306	7,3				
138	124½° 123° 9°	102 100 109	324 326 —	6,9 6,9 —				

Im Mittel: $S_0 = 102 \pm 3$ g/mm², $S_e = 323 \pm 8{,}5$ g/mm² bei Schiebegleitung.
$S_0 = 95 \pm 7$ g/mm², $S_e = 297 \pm 10$ g/mm² bei Längsdehnung.

[1]) Die eingeklammerten Werte wurden für die Mittelbildung nicht benutzt, da an den betreffenden Stellen der Messung unnormaler Verlauf der Kurve beobachtet wurde.

auffälligen Unterschiede gegenüber den Schiebegleitungskurven; allenfalls läßt sich ein steilerer Anfangsanstieg der Längsdehnungskurven feststellen, was wegen der Verbiegung der Gleitebenen plausibel erscheint. Die Endabgleitungen scheinen durchweg kleiner zu sein als bei den Schiebegleitungen, was aber durch die Mittelbildung über das ganze, ungleich dicke Dehnungsband vorgetäuscht ist.

Als weitere Mittelwerte wurden erhalten:

Im Fall des Gleitsystems [001], (110) bei 100° C:

$S_0 = 54 \pm 2{,}5$ g/mm², $S_e = 175 \pm 4$ g/mm² für Schiebegleitung,
$S_0 = 53 \pm 2{,}5$ g/mm², $S_e = 140 \pm 8$ g/mm² für Längsdehnung.

Im Fall des Gleitsystems [001], (100) für Schiebegleitung:

$S_0 = 110 \pm 4$ g/mm², $S_e = 349 \pm 7$ g/mm² bei Zimmertemperatur,
$S_0 = 80 \pm 3$ g/mm², $S_e = 210 \pm 4{,}5$ g/mm² bei 100° C.

Die Beträge der Endabgleitung a schwanken zwischen den Werten 5 und 8, die Endschubspannung S_e ist dabei etwa das Dreifache der Anfangsschubspannung. Beim Vergleich der Resultate fällt auf, daß die Plastizität

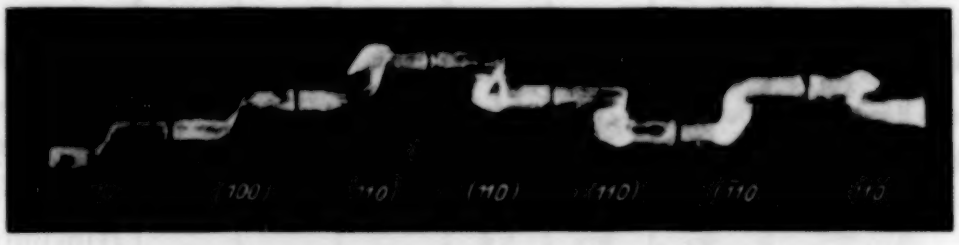


Fig. 9. Schiebegleitungen nach verschiedenen Gleitebenen an Proben von ein und demselben Kristall; Gleitrichtung [001].

des Gleitsystems (100), [001] zwischen Zimmertemperatur und 100° C sich sehr viel weniger ändert als im Fall des Systems (110), [001], bei welchem die Schubspannung bei 100° C gerade noch halb so groß ist wie für Zimmertemperatur.

Im Vergleich zu den zuletzt von Obinata und Schmid[1]) angegebenen Längsdehnungsmessungen an Zinn zeigen meine Messungen durchweg niedrigere Mittelwerte, denn Obinata und Schmid finden

für [001], (110):	$S_0 = 133$ g/mm²,	$S_e = 348$ g/mm²	bei	Zimmertemp.
	$S_0 = 107$ „	$S_e = 300$ „	„	100° C
für [001], (100):	$S_0 = 189$ „	$S_e = 408$ „	„	Zimmertemp.
	$S_0 = 100$ „	$S_e = 230$ „	„	100° C.

[1]) I. Obinata u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **82**, 227, 1933.

Da nach meinen eigenen und den Erfahrungen anderer Autoren schon geringe Verunreinigungen eine starke Erhöhung der Festigkeit der Einkristalle bedingen, so ist anzunehmen, daß bei meinen Versuchen reineres Ausgangsmaterial Verwendung fand (Zinn „Kahlbaum" pro analysi).

Für die Vergleichbarkeit der Messungen besonders schätzenswert war es, daß an zahlreichen meiner Kristalle zwei und mehr verschiedene Gleitsysteme zum Gleiten gebracht werden konnten. Als Beispiel dafür zeigt Fig. 9 Kristall Nr. 118, bei welchem Gleitmessungen nach (100), ferner nach (110) in Richtung [001] und [00$\bar{1}$], sowie nach (1$\bar{1}$0) in Richtung [001] und [00$\bar{1}$] vorgenommen werden konnten.

§ 6. Schiebegleitungsversuche mit variierter Zugrichtung.

Bei diesen Versuchen sollte das Verhalten von Kristallen geprüft werden, bei denen zwar die äußere Kraft in einer der Gleitebenen (100) oder (110) angreift, aber nicht die Richtung der kristallographischen Gleitrichtung [001] hat. Experimentell ließ sich das sehr einfach erreichen durch Drehen des eingelöteten Kristalls in seiner Ringfassung (Fig. 10). Diese Versuche dienen

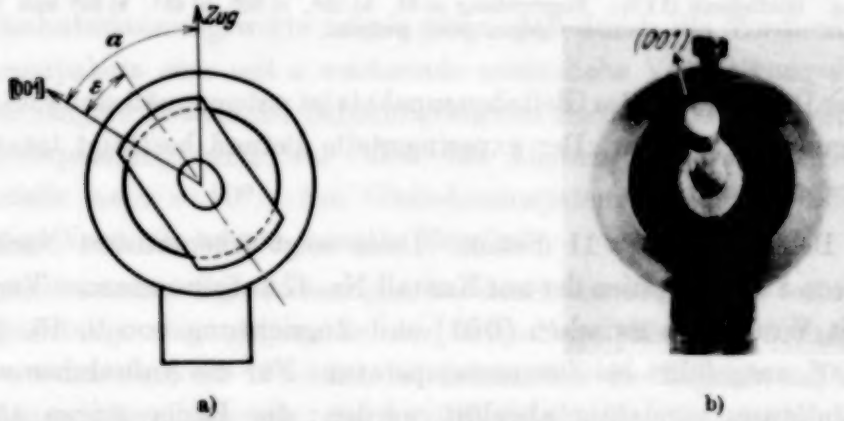


Fig. 10. a) Schema der Versuche, bei denen Zugrichtung und Gleitrichtung nicht zusammenfielen; b) Beispiel hierfür nach vollzogener Gleitung.

zur Entscheidung der Frage: Ist der Kristall fähig, in beliebiger Zugrichtung zu gleiten oder kennt er nur ausgezeichnete Gleitrichtungen? Ist das letztere der Fall, so wird man nach dem Schmidschen Schubspannungsgesetz erwarten, daß die Gleitung jetzt nicht in der Zugrichtung, sondern schräg dazu in der alten Gleitrichtung [001] erfolgen wird. Diese Erwartung wird auch durch die Versuche bestätigt (vgl. Fig. 11). Zwischen Zugkraft Z und Schubspannung S muß also die Beziehung bestehen:

$$S = \frac{Z \sin \chi \cos \alpha}{q}.$$

Man wird allerdings nicht verlangen können, daß die so erhaltenen Schubspannungskurven über den ganzen Gleitverlauf mit den nach der Richtung [001] direkt gescherten Kurven übereinstimmen. Da der Einkristall kein absolut starrer Körper ist, wird nämlich die Gleitrichtung [001] bei fortschreitender Gleitung immer mehr in die Zugrichtung hereingezogen werden. D. h. aber, das Gleitebenenpaket erfährt eine Torsion, die um so stärker ist, je größer der ursprüngliche Winkel α zwischen Zugrichtung und [001] war.

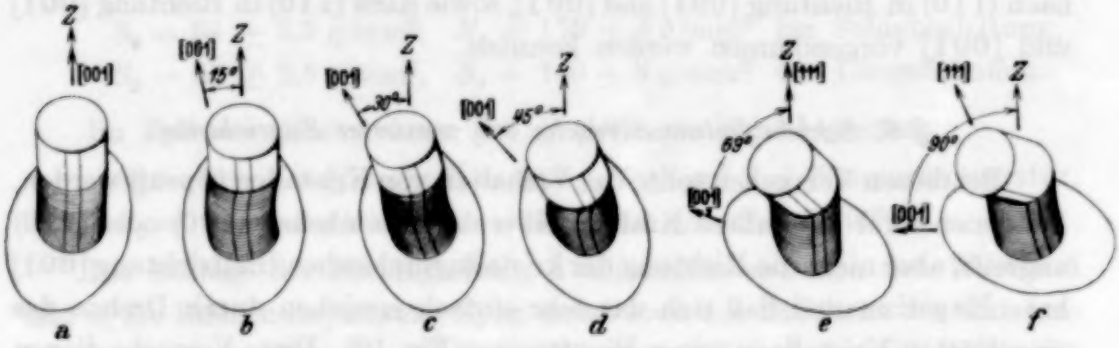


Fig. 11. Schematische Nachzeichnung der Kristallproben von Kristall 47 nach erfolgter Gleitung. Gleitebene (1 1 0); Zugrichtung a) 0°, b) 15°, c) 30°, d) 45°, e) 69° und f) 90° gegen [0 0 1] gedreht.

Mit dieser Deformation des Gleitebenenpakets ist naturgemäß eine zusätzliche Verfestigung verbunden. Der experimentelle Befund bestätigt tatsächlich diese Erwägungen.

Als Beleg möge Fig. 11 dienen. Diese zeigt schematisiert Nachzeichnungen von Photographien der am Kristall Nr. 47 aufgenommenen Versuchsreihe mit Winkeln α zwischen [001] und Zugrichtung von 0, 15, 30, 45, 69 und 90°, ausgeführt bei Zimmertemperatur. Für die Aufnahmen war die obere Einlötung vorsichtig abgelöst worden; die Bilder zeigen also die Stellung der Kristallproben während des Versuchs in den unteren Ringfassungen. Die Zugrichtung und die [001]-Richtung sind eingezeichnet.

Während bei a die Gleitung genau in der Zugrichtung erfolgt, zeigen b, c und d deutlich eine ursprünglich andere Richtung des Gleitbandes und ein allmähliches Umbiegen desselben in die Zugrichtung. e mit einer Neigung der Zugrichtung von 69° gegen [001] dagegen scheint genau in der Zugrichtung geglitten zu sein. Die Erklärung für dieses zunächst unerwartete Verhalten liefert ein Blick auf das Sn-Gitter. In der Ebene (1 1 0) verläuft nämlich unter 69° gegen [001] gerade die stark besetzte Gitterdiagnole [$\bar{1}$ 1 1], welche hier als Gleitrichtung auftritt. Nachdem durch diese Beobachtung die Aufmerksamkeit dafür erweckt war, daß auch andere Richtungen als

[001] als Gleitrichtung auftreten können, wurden die Gleitebenen (100) und (110) systematisch auf das Vorhandensein solcher kristallographischer Richtungen untersucht (siehe § 7).

Zunächst seien die Versuchsergebnisse der zu Fig. 11a bis d gehörigen Messungen über das cos α-Gesetz der Schubspannung mitgeteilt.

Tabelle 2.

Winkel gegen [001]	Anfangsschubspannung		Endschubspannung in Zugrichtung	Endabgleitung
	in Zugrichtung	nach [001]		
0^0	116	116	320	5,2
15^0	116	112	346	6,9
30^0	134	116	395	5,5
45^0	170	120	488	3,6

Die Tabelle zeigt, daß die auf die tatsächliche Gleitrichtung [001] umgerechnete Schubspannung wirklich etwa konstante Werte ergibt. Auch die Endschubspannung in dieser Weise auf [001] umzurechnen, hat natürlich keinen Sinn, da ja [001] sich inzwischen der Zugrichtung angenähert hat. Die Endschubspannungswerte zeigen aber, daß durch die Tordierung des Gleitebenenpakets eine mit α wachsende zusätzliche Verfestigung eintritt. Eine über längere Stücke der Scherungskurven reichende Übereinstimmung der Schubspannungswerte war bloß für kleinere Winkel α zu finden, höchstenfalls bis $\alpha = 30^0$. Am Gleitebenensystem (100) vorgenommene gleichartige Versuche hatten dasselbe Ergebnis.

Ergänzt wurden diese Messungen, bei denen die Gleitebene beibehalten, die Zugrichtung aber gegenüber der kristallographischen Gleitrichtung variiert worden war, durch solche, bei denen zwar die Zugrichtung mit der Gleitrichtung übereinstimmte, die kristallographische Gleitebene aber mit der Einlötebene einen Winkel bildete. Die Gleitung erfolgte trotzdem nach der kristallographischen Gleitebene, wobei auch Ebenen, deren Umrandung zum Teil schon innerhalb der Einlötung lag, mitgezogen wurden. Es gab niemals Gleitung nach irrationalen Ebenen.

§ 7. Auffindung neuer kristallographischer Gleitrichtungen.

Anläßlich der in § 6 beschriebenen Versuche war die Vermutung aufgetaucht, daß in den Gleitebenen (100) und (110) noch andere Gleitrichtungen als [001] vorhanden sein könnten, und die Existenz der Gleitrichtung [111] war auch mit Sicherheit erkannt worden. Als weitere eventuelle Gleitrichtungen ließe ein Blick auf das Sn-Gitter erwarten die

Grundflächendiagonale [$\bar{1}10$] in der Gleitebene (110), die Grundflächenkante [010] und die Seitenflächendiagonale [011] in der Gleitebene (100)[1]).

Die im Hinblick auf die Gleitebene (110) unternommenen Versuche seien belegt durch Fig. 12 (vgl. auch Fig. 11). Fig. 12 zeigt bei einem Winkel $\alpha = 30^0$ zwischen Zugrichtung und [001] eine gegenüber $\alpha = 0^0$ bedeutend stärker verfestigte Kurve, bei der Gleitung tatsächlich nach [001] erfolgt ist (das cos-Gesetz ist nur ganz zu Anfang erfüllt). Dagegen ist die Verfestigung

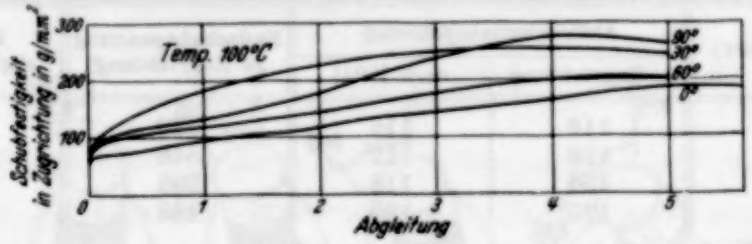


Fig. 12. Kristall 131; verschiedene Zugrichtungen gegen [001]. Gleitebene (110).

für $\alpha = 60^0$ wieder viel kleiner als für $\alpha = 30^0$, und $\alpha = 90^0$ zeigt erneuten kleinen Anstieg. Das Minimum bei $\alpha = 60^0$ rührt, wie schon erkannt, von der Nähe der Gleitrichtung [$\bar{1}11$] her. Ob auch $\alpha = 90^0$, d. h. ob die Richtung [$\bar{1}10$] Gleitrichtung ist, scheint fraglich, denn der Augenschein ergab, wie auch Fig. 11 f, durchaus den Eindruck, als ob bei den in Richtung [$\bar{1}10$] unternommenen Scherungsversuchen die Gleitung schief zur Zugrichtung, also nicht in Richtung [$\bar{1}10$], sondern eher nach [$\bar{1}11$] stattgefunden habe.

Selbst wenn die Gleitung in diesen Fällen in der Zugrichtung erfolgt wäre, könnte man daraus noch nicht auf das Vorhandensein einer Gleitrichtung [$\bar{1}10$] schließen. Denn da [$\bar{1}10$] die Resultante der beiden gleichwertigen Gleitrichtungen [$\bar{1}11$] und [$\bar{1}1\bar{1}$] ist, könnte eine gleichzeitige Betätigung dieser beiden Richtungen Gleitung nach [$\bar{1}10$] vortäuschen. Dafür, daß die Gleitung in Wirklichkeit nach [$\bar{1}11$] und nicht nach [$\bar{1}10$] erfolgte, spricht auch die Tatsache, daß mit Hilfe des Faktors cos 21^0 die Kurven für 60 und 90^0 in Fig. 12 ein gutes Stück zur Deckung gebracht werden können.

Das mit Sicherheit erwiesene Gleitsystem [111], (110) wurde nun sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 100^0 C genauer untersucht; die Verfestigungskurven sind in Fig. 13 dargestellt. Die Anfangs- und Endschubspannungswerte ergaben sich zu $S_0 = 146{,}5$ g/mm², $S_e = 650$ g/mm² bei Zimmertemperatur (aus vier Messungen); $S_0 = 70 \pm 1$ g/mm², $S_e = 211 \pm 3{,}5$ g/mm² bei 100^0 C (aus sieben Messungen).

[1]) [011] als Gleitrichtung wird auch angegeben von H. Mark u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923; [111] ebendort nur für höhere Temperaturen.

Der für Zimmertemperatur angegebene Endschubspannungswert fällt nicht mit dem natürlichen Ende der Scherungskurve zusammen; er entspricht vielmehr dem Augenblick, für den die Meßgrenze des Dehnungsapparats erreicht war. Vergleichbare Bedeutung haben also nur die Anfangswerte S_0. Aus der Darstellung der Fig. 13 ist zu erkennen, daß bei Zimmertemperatur eine außerordentlich starke und rasche Verfestigung des Sn-Kristalls in der Gleitrichtung [111] stattfindet. Aus diesem Grunde und wegen

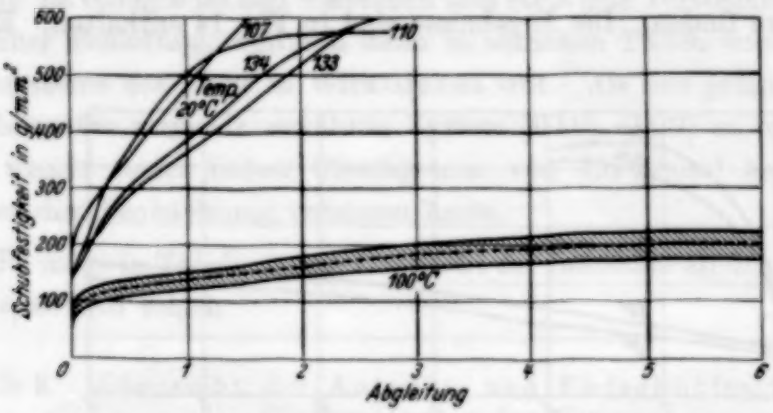


Fig. 13. Schiebegleitungskurven mit [$\bar{1}11$] als Gleitrichtung und (110) als Gleitebene bei Zimmertemperatur und bei 100° C.

der großen kritischen Schubspannung von rund 146 g/mm² ergeben wohl Längsdehnungsversuche selten [111] als Gleitrichtung. Nur bei Kristall Nr. 118 läßt sie sich mit einiger Sicherheit vermuten. Hier fand sogar gleichzeitiges Gleiten nach (110) in Richtung [$\bar{1}1\bar{1}$] und nach ($\bar{1}10$) in Richtung [$1\,1\bar{1}$] statt. Wegen der starken Verfestigung riß aber der Kristall bereits nach einer Dehnung um $\vartheta = 0{,}27$ aus seiner Fassung aus. Als Streckgrenze wurde für die beiden Gleitebenen $S_0 = 149$ bzw. $= 150$ g/mm² berechnet. Die starke Verfestigung der Richtung [111] ist auch der Grund dafür, daß bei den Schiebegleitungen mit verschiedener Zugrichtung (Tabelle 2, S. 498) das Gesetz konstanter Schubspannung in Richtung [001] noch bis zu Abweichungen von 45° zwischen Zugrichtung und [001] erfüllt ist, als ob überhaupt nur die eine Gleitrichtung [001] existierte.

Bei 100° C erweist sich die Richtung [111] schon als eine sehr gute Gleitrichtung, wie der geringe Wert von $S_0 = 70$ g/mm² und die geringe Verfestigung auf das Dreifache bei einer Abgleitung von 400 bis 500% erkennen läßt. Deshalb trat hier auch bei Längsdehnungsversuchen [111] des öfteren als Gleitrichtung auf, und zwar glitten bei den Kristallen Nr. 127, 129, 131 stets zwei gleichwertige Gleitsysteme (110) und ($1\bar{1}0$) gleichzeitig. Es müssen also zufällig die Daten χ_0 und λ_0 der beiden Systeme

derart gewesen sein, daß aus der Gleichung $S_0 = \frac{Z_0 \sin \chi_0 \cos \lambda_0}{q}$ sich beide Male gleiche S_0-Werte ergaben. Die Ausrechnung bestätigt dies und liefert als mittlere Streckgrenze dieser Längsdehnungsmessungen $S_0 = 71 \pm 1\ \mathrm{g/mm^2}$. Die Endschubspannungen konnten in diesen Fällen nicht sicher bestimmt werden, da zu ungleiche Dehnungsbänder entstanden.

Wie im Falle der Gleitebenen (110) wurde auch mit dem System (100) versucht, durch Variation der Zugrichtung neue Gleitrichtungen zu finden. Die Ergebnisse sind in Fig. 14 enthalten. Es zeigt

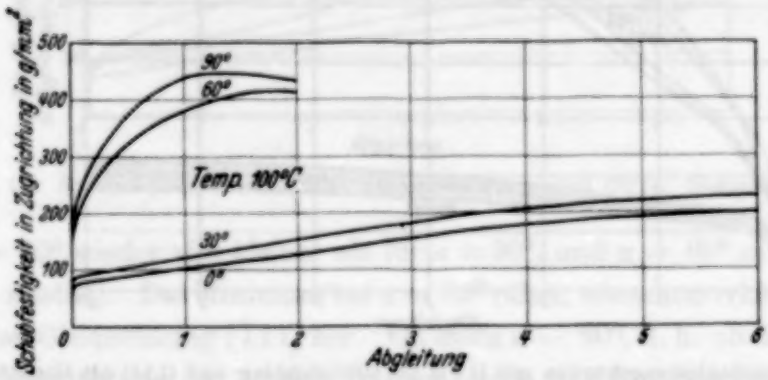


Fig. 14. Kristall 131; Gleitebene (010), verschiedene Gleitrichtungen gegen [001].

sich ein ganz anderes Bild wie in Fig. 12, denn es tritt zwischen den Werten $\alpha = 0^0$ und $\alpha = 90^0$ kein Minimum der Schubspannung auf wie dort. Die Gleitungen verliefen nicht nach der Zugrichtung, sondern voraussichtlich nach [001]. Nur mit $\alpha = 90^0$, also mit [100] als Zugrichtung, erfolgt der Gleitverlauf genau in dieser Richtung. Das bedeutet also, es kann auch die Richtung [100] als kristallographische Gleitrichtung auftreten. Fig. 14 lehrt, daß sich der Kristall bei Gleitungen nach dieser Richtung außerordentlich stark verfestigt und eine sehr viel kleinere Endabgleitung erreicht als bei der Gleitung nach [001]. Als Mittelwert von drei Messungen: $S_0 = 193\ \mathrm{g/mm^2}$, $S_e = 413\ \mathrm{g/mm^2}$, $a = 1{,}2$ bis 2 bei der Temperatur 100^0 C.

Die außer [100] zur Diskussion stehende Richtung [101] bildet mit [001] einen Winkel $\alpha = 61^1/_2{}^0$. Diese Richtung müßte also annähernd mit der Zugrichtung 60^0 in Fig. 14 übereinstimmen. Die Gleitung verlief aber *schräg* zur Zugrichtung; [101] konnte also nicht als Gleitrichtung der Ebene (100) bestätigt werden. Die an Kristall Nr. 130 vorgenommenen Versuche stimmen mit den hier angegebenen überein.

Als Resultat der hier beschriebenen Versuche ergibt sich also, daß in der Gleitebene (110) die Richtung [$\bar{1}$11], in der Gleitebene (100) die

Richtung [010] als Gleitrichtungen existieren. Im Gegensatz zu den Angaben von Polanyi und Mark (l. c.) konnte dank der Untersuchung mittels Schiebegleitung [111] auch bei Zimmertemperatur als Gleitrichtung erhalten werden. Dagegen konnte das von den genannten Autoren angeführte System [011], (100) ebenso wenig bestätigt werden wie die von Obinata und Schmid (l. c.) gefundenen Gleitsysteme [$\bar{1}01$], (101) und [$\bar{1}01$], (121), auf die durch geeignete Einlötung meine Kristalle ohne weiteres einzustellen waren. Es erfolgte bei den Versuchen aber stets eine Verbiegung des Kristalls in seiner Einlötung, wodurch dann in manchen Fällen eines der anderen Gleitsysteme des Zinns in Wirksamkeit trat. Als neu gefunden ist das in der Literatur nirgends erwähnte System [010], (100) zu betrachten, das sich wegen seiner hohen Streckgrenze von 193 g/mm² bei 100° C wohl seither der Beobachtung entzogen hatte.

Es möge in Tabelle 3 eine Übersicht der Resultate an den verschiedenen Gleitsystemen folgen.

Tabelle 3. Übersicht der Anfangs- und Endschubfestigkeit in den Gleitsystemen des Zinns.

Beobachter	Gleitsystem		Schiebegleitung		Längsdehnung		Temperatur
	t	T	s_0	s_e	s_0	s_e	
Bausch . . .	[001]	(110)	102	323	95	297	Zimmertemperatur
			54	175	53	140	100° C
	[001]	(100)	110	349	—	—	Zimmertemperatur
			80	210	—	—	100° C
	[111]	(110)	146	650	150	—	Zimmertemperatur
			70	211	71	—	100° C
	[010]	(100)	193	413	—	—	100° C
Obinata und Schmid (l.c.)	[001]	(110)	—	—	133	348	Zimmertemperatur
			—	—	107	300	100° C
	[001]	(100)	—	—	189	408	Zimmertemperatur
			—	—	100	230	100° C
	[101]	(101)	—	—	160	—	Zimmertemperatur
	[101]	(121)	—	—	170	—	Zimmertemperatur

§ 8. Erscheinungen gleichzeitiger Gleitung mehrerer Gleitsysteme.

Das gleichzeitige Auftreten mehrerer Gleitsysteme wurde bei Längsdehnungsuntersuchungen schon von früheren Autoren beobachtet[1]). Neben den im vorigen § 7 erwähnten Fällen, bei denen (110) in Richtung [$\bar{1}11$] und gleichzeitig (1$\bar{1}$0) in Richtung [11$\bar{1}$] glitt, ergaben sich auch Fälle, bei denen (110) und (1$\bar{1}$0) Gleitungen nach der gemeinsamen Richtung [001]

[1]) I. Obinata u. E. Schmid, l. c.

ausführten. Gleitungen nach verschiedenartigen Gleitebenen, etwa (110) und (100), traten bei meinen Längsdehnungsmessungen nie zusammen auf, sondern höchstens nacheinander (vgl. Fig. 8). Dagegen zeigt Fig. 15a einen Fall von Schiebegleitung an Kristall Nr. 134, bei dem sich zu gleicher Zeit die Ebenen (110) und (100) als Gleitebenen betätigten. Nach der Art der Einlötung, wonach nur ein Gleitebenenpaket (110) hätte frei beweglich sein sollen, ist dieses Ergebnis ganz ungewöhnlich. Seine Deutung wird erleichtert mit Hilfe des Befunds an Kristall Nr. 117, Fig. 15b. Hier sieht man deutlich eine Schar dichtliegender Gleitellipsen, herrührend von einer Gleitung der Ebenen (110) in Richtung [001]. Diese Schar wird gekreuzt

a)

b)

c)

Fig. 15. a) Gleichzeitige Doppelgleitung von (110) und (100) in Richtung [001]; Kristall 134. b) Aufeinanderfolgende Gleitung von (110) und (100) in Richtung [001]; Kristall 117. c) Einfache Gleitung von (110) in Richtung [001]. (Vergrößerung etwa 1 : 10.)

von einigen starken Gleitflächen (100), und zwar ist genau erkennbar, daß die (100)-Flächen glatt verlaufen, während die ihre Ränder kreuzenden Gleitellipsen (110) hier abbrechen und versetzt weiterlaufen. Also ist anzunehmen, daß die Gleitung der Ebenen (100) erst stattfand, als das Gleitebenenpaket (110) bereits zu einem kurzen Band auseinandergezogen war. So wird man sich auch das Bild der Fig. 15a zu erklären haben, nur daß hier die (100)-Gleitung schon zu einem früheren Zeitpunkt einsetzte

und dann gemeinsam mit der ursprünglichen (110)-Gleitung verlief. Rechnerisch lassen sich diese Fälle von Doppelgleitung nicht verfolgen, da man nicht weiß, von welchem Zeitpunkt an beide Gleitungen gleichzeitig erfolgten und wie stark die Verfestigung in diesem Moment schon war.

Das makroskopische Bild eines geglittenen Einkristalls ist durch viele Veröffentlichungen bekannt und wird auch in dieser Arbeit durch Fig. 15c nochmals veranschaulicht. Man hat kein kontinuierliches Abgleiten Ebene auf Ebene stets um gleich große Beträge, sondern eine diskontinuierliche Verschiebung nach mehr oder minder dicken Stufen, welche sich dann als Gleitellipsen hervorheben. Schon Fig. 15c läßt erkennen, daß diese Stufen durchaus nicht eben sind, sondern selbst wieder kleine Erhöhungen und Vertiefungen aufweisen, oft auch plötzlich abbrechen und in einer dickeren Stufe aufgehen. Fig. 16 zeigt nun in 150facher Vergrößerung das Aussehen der Gleitstufen (in der Abbildung die starken dunklen Querstreifen). Man erkennt zwischen diesen horizontalen Streifen zahllose übereinander und durcheinander greifende, schuppenartige Bildungen, offenbar die verzackten Bruchstellen sehr viel dünnerer gleitender Schichteinheiten. Das Bild des gleitenden Postkartenstapels trifft also für die Kristallgleitung nicht ganz zu, vielmehr reißt nach einem gewissen Abgleitweg eine Karte nach der andern ab. Es müssen demnach in den gleitenden Schichten Spannungen entstehen, die so groß sind, daß sie die Kohäsionskräfte der Schichten überwinden. Die Möglichkeit hierzu ist gegeben mit Hilfe der Smekalschen Auffassung von den Lockerstellen der Realkristalle[1]).

Fig. 16. 150fache Vergrößerung der Gleitellipsen (schwarze Querlinien) an längsgedehntem Kristallband.

Makroskopisch betrachtet wird man das Zerreißen am Ende der plastischen Gleitung bei einer Zerreißspannung erwarten, die mit der technischen Zerreißfestigkeit des Zinns übereinstimmt. Aus der Endabgleitung läßt sich der Querschnitt des dünnen Bandes, zu dem das gleitende Ebenenpaket ausgezogen wurde, unschwer berechnen und mit Hilfe der wirk-

[1]) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 50, 52, 1925.

samen Federkraft die in diesem Querschnitt auftretende Zerreißspannung bestimmen. Die Ergebnisse der Rechnung enthält Tabelle 4.

Tabelle 4. Zerreißspannung in den Gleitsystemen des Zinns bei Zimmertemperatur.

Gleitsystem		Zerreißspannung
[001]	(110)	1560 g/mm²
[001]	(100)	1690 „
[111]	(110)	1680 „
[010]	(100)	—
technisch (Landolt-Börnstein)		1700 „ (angelassen)

§ 9. Die Schubspannungsfläche $\sigma(u, x)$.

Es gibt zwei Auffassungen über die Darstellung der Gleitvorgänge: die statische, welche jedem Wert x der Abgleitung eine bestimmte Schubspannung zuordnet, und die dynamische, bei der Schubspannung σ und Gleitgeschwindigkeit u wesentlich miteinander verknüpft sind. Die statische Theorie ist zweifellos nicht in der Lage, wichtige Tatsachen der Gleitung, z. B. das Weitergleiten unter Absinken der Spannung bei Abschaltung des Apparatantriebs, zu erfassen[1]). Die dynamische Theorie von Becker[2]) nimmt an, daß eine Schubspannungsfläche $\sigma(u, x)$ existiert, wonach die Schubspannung σ eine Funktion der Gleitgeschwindigkeit u und wegen der mit der Abgleitung fortschreitenden Gitterstörung und Verfestigung auch der Abgleitung x sei. Die übliche Darstellung der Dehnungskurven in einem Abgleitungs-Schubspannungsdiagramm berücksichtigt den Geschwindigkeitsverlauf der Gleitkurve gar nicht; sie benutzt statt der in Wirklichkeit räumlichen, in der Schubspannungsfläche liegenden Kurve nur ihre Projektion in eine x, σ-Ebene. Diese Darstellung muß aber ein ganz falsches Bild von der Verfestigung geben, denn da der Polanyische Dehnungsapparat keine über den ganzen Versuch konstante Dehnungsgeschwindigkeit liefert, führt die x, σ-Darstellung der Dehnungskurven zu der irrigen Ansicht einer besonders starken Verfestigung im Anfangsstadium der Gleitung[1]). Dementsprechend erstreckten sich die von mir unternommenen Versuche zur Feststellung einer Schubspannungsfläche $\sigma(u, x)$ auf folgende Punkte:

1. Erzielung von Dehnungskurven mit einer über den ganzen Verlauf möglichst konstanten Dehnungsgeschwindigkeit; Variierung dieser Geschwindigkeit zwecks Aufbau der Schubspannungsfläche.

[1]) Siehe E. Orowan, ZS. f. Phys. **89**. 614. 1934. — [2]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925.

2. Studium des Einflusses veränderlicher Dehnungsgeschwindigkeit auf den Anfangsteil der Dehnungskurven.

3. Erklärung des Unterschieds der Dehnungskurven von frischen bzw. erholten Kristallen einerseits und verfestigten, ohne Erholungspause weitergedehnten Kristallen andererseits aus dem verschiedenen Verlauf ihrer Abgleitungsgeschwindigkeit. Einordnung dieser Kurven auf der Schubspannungsfläche.

4. Begründung des verschiedenen Verhaltens erholter und verfestigter Kristalle nach der gegenwärtigen Auffassung von der Plastizität des Realkristalls.

Zu 1. Wie schon erwähnt, ist es ein Mißstand des Polanyischen Dehnungsapparats, keine Kurven konstanter Dehnungsgeschwindigkeit zu geben. Verantwortlich dafür ist die Durchbiegung der Meßfeder, die im

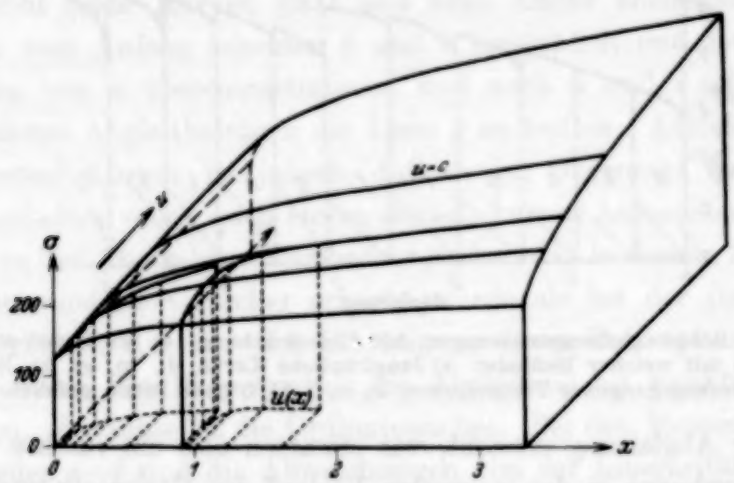


Fig. 17. Schubspannungsfläche. x = Abgleitung, u = Abgleitgeschwindigkeit, σ = Schubspannung.

Anfangsteil der Kurven sehr rasch, später nur noch langsam anwächst. Will man diesen Federeinfluß ausschalten, so hat man also möglichst starre Federn zur Spannungsmessung zu benutzen, die sich während des ganzen Versuchs nur um sehr geringe Beträge durchbiegen und so schon fast von Anfang an konstante Dehnungsgeschwindigkeit gewährleisten. Deshalb wurde von mir eine Reihe von Schiebegleitungsmessungen mit einer Feder ausgeführt, die sich in dem üblichen Meßbereich von 3 kg nur um $^1/_{10}$ mm durchbog, während vergleichsweise meine vorausgegangenen Messungen mit einer Feder von achtmal kleinerer Steifigkeit vorgenommen wurden. Die mit der starken Feder gewonnenen Resultate an Kristallproben ein und desselben Ausgangskristalls bei verschiedener Apparatgeschwindigkeit ließen sich zwanglos zu einer Schubspannungsfläche vom Aussehen der Fig. 17

mit den Koordinaten σ, x und u zusammenbauen. Der Anstieg der Fläche in der Nähe der Ebene $x = 0$ bedarf noch genauerer Betrachtung. So viel erscheint aus den Meßkurven sofort sicher, daß für jede Geschwindigkeit u die Kurven bei derselben kritischen Schubspannung ansetzen; die Fläche mündet also längs der Geraden $\sigma = \sigma_0$ in die Ebene $x = 0$ ein. Die Frage nach dem Anstieg der Fläche in der Nähe von $x = 0$ soll durch die Punkte 2 und 3 geklärt werden.

Zu 2 und 3. Ist die aus den Dehnungskurven in der x, σ-Darstellung hervorgehende starke Anfangsverfestigung eine nur scheinbare, die durch die Meßfeder vorgetäuscht wird, so müssen sich zwei mit der starren bzw. der weichen Feder aufgenommene Kurven typisch unterscheiden. Im Falle der starren Feder wird die volle Dehnungsgeschwindigkeit schon

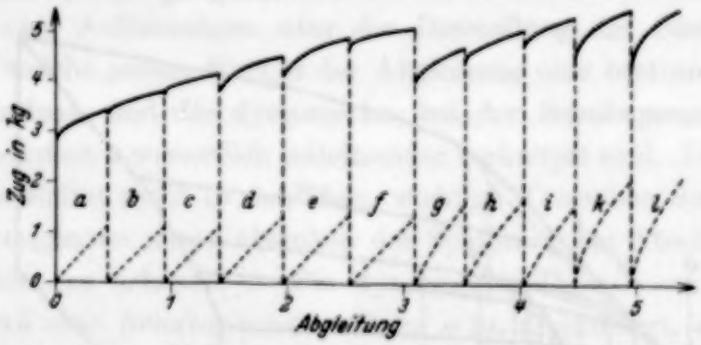


Fig. 18. Schiebegleitungsmessungen mit Unterbrechung, a) bis f) mit starrer, g) bis l) mit weicher Meßfeder. a) Jungfräuliche Kurve, d), e), g), k), l) nach vorausgegangener Temperpause, b), c), f), h), i) ohne Pause gedehnt.

nach kurzer Abgleitung erreicht, wir erwarten also ein rasches Einbiegen der Dehnungskurve in den normalen Verlauf, im Gegensatz zum Fall der weichen Feder, bei der die volle Abgleitgeschwindigkeit erst nach größerer Abgleitung zu erwarten ist. Die Ergebnisse der Fig. 18 bestätigen durchaus unsere Überlegungen. Zur Erklärung der Figur sei gesagt, daß sie aus fortlaufend an einer einzigen Kristallprobe erhaltenen Kurvenästen besteht. Statt für die Untersuchungen mit verschiedenen Meßfedern jedesmal einen neuen Kristall einzulöten und damit die Resultate noch unbekannten individuellen Einflüssen auszusetzen, wurde eine einzige Kristallprobe nach kurzer Dehnung stets wieder entlastet, durch Tempern in einem Ölbad von 100° C eine teilweise Erholung[1]) von der Verfestigung bewirkt und dann zu

[1]) Vollständige Erholung konnte infolge der vorausgegangenen großen Abgleitung selbst nach sechsstündigem Tempern bei 100° C nicht erreicht werden. Der Versuch, die unvollkommene Erholung durch Rekristallisation der geglittenen Schicht während des Temperns zu erklären, muß fehlschlagen, da nach Polanyi und Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 700, 1925, an gedehnten Zinnkristallen Rekristallisation erst oberhalb 140° C stattfindet.

weiteren Messungen neu belastet. Neben der jungfräulichen Kurve *a* wurden so die Äste *d* und *e* je nach einhalbstündiger Temperung erhalten und zwar mit der starren Meßfeder. Mit der weichen Feder ebenfalls nach einhalbstündiger Temperung wurden die Kurven *g* und *k*, nach einer Stunde Tempern die Kurve *l* gewonnen. Der Unterschied insbesondere zwischen *k* und *l* einerseits und *a*, *d* und *e* andererseits fällt sofort ins Auge. Als Gegenversuch zu den mit erholtem Kristall ausgeführten wurde zwischendurch nach erfolgter Entlastung sofort neu belastet, so daß also eine merkliche Erholung des Kristalls zwischen zwei Messungen ausgeschlossen war. Auf diese Weise ergab die harte Meßfeder die Kurven *b*, *c* und *f*, die weiche *h* und *i*. Diese Kurven zeigen ein von den mit derselben Feder nach Temperung erhaltenen stark abweichendes Aussehen. Wäre die Geschwindigkeit beim Einsetzen der neuen Gleitkurve so groß wie am Ende der alten, so müßten wohl beide Kurven glatt und ohne Lücke aneinander grenzen. Abgesehen vom Anfang scheinen *b* und *c* tatsächlich mit der gedachten Fortsetzung von *a* übereinzustimmen, und auch *h* und *i* scheinen nach etwas größeren Abgleitbeträgen die Linie *g* zu treffen. Auffallend an den ungetemperten Kurven ist jedoch, daß sie im Gegensatz zu den durch Tempern erholten schon nach einem steilen, kurzen Anfangsanstieg in den fast linearen Teil übergehen. Das bedeutet aber, daß in diesem Fall die volle Abgleitgeschwindigkeit rascher erreicht wurde als bei der jungfräulichen oder den erholten Kurven. Zur Bestätigung dieser Behauptung wurde für alle Kurven der Fig. 18 gestrichelt die Abgleitung als Funktion der Zeit eingetragen. Zeitachse ist die Ordinatenachse. Bei den Messungen mit der starren Feder *a*—*f* sind die Abweichungen von der Linearität in der Abgleitungs-Zeitkurve zu klein, um in der Figur erkannt zu werden, dagegen sind die Unterschiede in den Fällen *h*, *i* und *k*, *l* sehr deutlich. Es bestätigt sich also, daß die Verschiedenheit der Anfangsteile erholter und nicht erholter Kurven eine Folge des andersartigen Geschwindigkeitsverlaufs der Abgleitung ist. Dasselbe folgt für die Unterschiede, die sich durch die Verwendung verschiedener Meßfedern ergeben. Von einer verstärkten Anfangsverfestigung der Dehnungskurven darf man nur in dem Sinne reden, als wegen des raschen Anstiegs der Dehngeschwindigkeit im Polanyischen Apparat die Spannung zu Anfang tatsächlich rasch anwächst.

Mit Hilfe der nun bekannten Abgleitgeschwindigkeit kann man die verschiedenen Typen der Dehnungskurven leicht in die Schubspannungsfläche einbauen.

a) Die jungfräuliche Kurve beginnt im Punkt $x = 0$, $u = 0$, $\sigma = \sigma_0$. Ihr räumlicher Verlauf ist bedingt aus ihrer mit dem Polanyi-Apparat direkt

erhaltenen x, σ-Projektion, der gewöhnlichen Dehnungskurve, und der Geschwindigkeitskurve $u_{(x)}$. Da $u_{(x)}$ verhältnismäßig langsam ansteigt, entfernt sich die Raumkurve rasch von ihrer Schmiegungsebene $x = 0$ und geht allmählich in eine ebene Kurve $u = \text{const}$ über.

b) Die ohne Erholungspause erhaltene Dehnungskurve beginnt mit der Verfestigung, die der Kristall am Ende der vorausgegangenen Abgleitung c erreicht hat. Sie hat also als Schmiegungsebene die Ebene $x = c$, der sie sich wegen des raschen Anwachsens der Geschwindigkeit von $u = 0$ bis zur Endgeschwindigkeit sehr weit anschließt und dann rasch in die Ebene $u = \text{const}$ einbiegt. (Die Fälle a und b sind in Fig. 17 eingezeichnet.)

c) Die nach einer Temperpause aufgenommenen Kurven zeigen einen doppelten Einfluß der Erholung: es ist Entfestigung eingetreten, ferner wird auch die volle Endgeschwindigkeit erst nach größerer Abgleitung erreicht, ähnlich wie im Fall der jungfräulichen Kurve. Von dieser unterscheidet sich die erholte also nur darin, daß sie bei einer höheren kritischen Schubspannung einsetzt. Ob die Kurve auf derselben Schubspannungsfläche verläuft wie die vorausgegangenen, vielleicht derart, daß der Einfluß der Erholung durch $\sigma = \sigma(x - \xi, u)$ angesetzt werden kann, wo $\xi = \xi(t, x)$ die Entfestigung des Kristalls als Funktion der vorausgegangenen Abgleitung und der Temperdauer annimmt, oder ob die erholte Kurve auf einer neuen Schubspannungsfläche verläuft, kann aus den Messungen nicht entschieden werden.

Die verschiedenen experimentellen Tatsachen sind damit rein phänomenologisch mit Hilfe der Schubspannungsfläche erklärt, als wichtigste Aufgabe erscheint aber

4. das innere Verständnis der Gleiterscheinungen. Es läßt sich einsehen, daß der Vorgang der Abgleitung, bei dem benachbarte Atomschichten oft um mehrere Gitterteilungen übereinander weggleiten werden, nicht ohne Gitterzerstörung abgehen wird und daß der Umfang dieser Zerstörung mit der Abgleitung anwachsen muß. Schreibt man nach Ludewik den Gitterzerstörungen eine blockierende Wirkung zu, so hat man eine Erklärung für die mit wachsender Abgleitung fortschreitende Verfestigung. Der Angelpunkt aller weiteren Betrachtungen über die Plastizität ist die Frage, warum sich erholte und nicht erholte Kristalle verschieden verhalten, warum also die Dehnungsgeschwindigkeit im einen Fall langsam, im anderen Fall rasch ihren Endwert erreichen kann. Eine brauchbare Erklärung hierfür scheint mir aus der von Orowan[1]) beschriebenen Auffassung der Kristallgleitung

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **89**, 634, 1934.

zu folgen. Danach wird jede makroskopische Gleitung eingeleitet durch lokale Gleitungen. Durch die Kerbwirkung der in jedem Realkristall vorhandenen Kerben, verbunden mit thermischen Spannungsschwankungen, werden im Kerbgrund lokale Spannungen von der Größe der theoretischen Schubfestigkeit entstehen können. Damit ist die Möglichkeit eines lokalen Gleitakts gegeben. Mit dieser lokalen Gleitung wandert auch die Zone hoher Spannung in der ergriffenen Gleitebene, aber auch in ihrer nächsten Umgebung weiter und erfaßt schließlich eine Reihe von Gleitebenen in ihrer ganzen Ausdehnung. Die ursprüngliche Kerbstelle bewirkt nur den Anstoß, später wird der Gleitakt getragen von den lokalen Zonen hoher Spannung an den Stellen der einsetzenden „Versetzungen", wie es Polanyi[1]) nennt. Die makroskopische Dehngeschwindigkeit hängt ab von der Geschwindigkeit des einzelnen Gleitakts und von der Zahl dieser Gleitakte in der Zeiteinheit. Bei guten Einkristallen wird Zahl und Größe der vorhandenen Kerben und der entstehenden Versetzungen gleichmäßig über den Kristall verteilt sein, so daß tatsächlich von der makroskopischen Dehngeschwindigkeit auf diese submikroskopischen Daten geschlossen werden darf.

Betrachten wir nun die Dehnungskurve, die von einem entlasteten und ohne Pause wieder belasteten Kristall aufgenommen wird, so wird die Zahl der zu Anfang des Versuchs vorhandenen wirksamen Versetzungen so groß sein, als sie am Ende des vorausgegangenen Versuchs war; dasselbe gilt für die verfestigenden Gitterzerstörungen. Da genügend viele Versetzungsstellen schon vorhanden sind, wird der Kristall also sehr rasch seine alte Dehnungsgeschwindigkeit wieder erreichen können. Anders liegen die Verhältnisse bei dem durch Tempern erholten Kristall. Bei ihm sind die Gitterzerstörungen zum Teil durch Diffusion ausgeheilt und damit die kritische Schubspannung erniedrigt. Es sind aber auch die im vorangegangenen Versuch erzeugten Versetzungen durch Diffusion zum Teil wieder ausgeglättet. Also sind jetzt anfänglich weniger Träger des Gleitvorgangs vorhanden, daher ist die makroskopische Gleitgeschwindigkeit zunächst klein. Die Folge ist Spannungsanstieg im Polanyi-Apparat und damit eine allmähliche Vermehrung der Versetzungen auf die höhere Zahl, die die Endgeschwindigkeit der Abgleitung aufrechtzuerhalten hat.

Mit Hilfe des Entstehens und Verschwindens von Versetzungen einerseits und blockierenden Gitterzerstörungen andererseits lassen sich also alle Beobachtungen an verfestigten und erholten Kristallen qualitativ erklären, und die über die Dehnungskurven und die Schubspannungsfläche entwickelten Ansichten erhalten ihre innere Berechtigung.

[1]) M. Polanyi. ZS. f. Phys. **89**. 660. 1934.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung der plastischen Verformung durch Schiebegleitung hat große Vorzüge gegenüber der üblichen Längsdehnung. Sie vermeidet die Verbiegung der einzelnen Gleitebenen während der Dehnung, sie gestattet, willkürlich das gerade gewünschte Translationssystem zum Gleiten zu bringen, und sie läßt die Einwirkung der äußeren Kraft in jeder beliebigen Zugrichtung zu.

2. Es werden die Verfestigungskurven der bekannten Gleitebenen (110) und (100) in der Gleitrichtung [001] aufgenommen und deren große Ähnlichkeit mit den Längsdehnungskurven festgestellt.

3. In den Gleitebenen (110) und (100) wird die Zugrichtung variiert. Die Gleitung erfolgt trotzdem nach [001]. Die Anfänge der Verfestigungskurven folgen dem cos-Gesetz der Schubspannung. Später tritt jedoch wegen der Tordierung der gleitenden Ebenen verstärkte Verfestigung ein.

4. Aus Anlaß der Variation der Zugrichtung werden in den Gleitebenen (110) und (100) noch andere kristallographische Gleitrichtungen gefunden, in (110) die Richtung $[\bar{1}11]$ und in (100) die Richtung [010]. [011] als Gleitrichtung von (100) konnte nicht bestätigt werden.

5. Auf Grund der Erscheinungen der Verfestigung und Erholung an gedehnten, entlasteten und wieder gedehnten Kristallen wird versucht, über das Wesen der Kristallplastizität Aussagen zu machen. Als gleitungsfördernde Faktoren sollen die infolge ungleicher Spannungsverteilung entstehenden Versetzungen wirken, denen die gleitungshemmenden Gitterzerstörungen entgegenwirken. Damit lassen sich alle Erscheinungen erklären. Die Gleitvorgänge spielen sich alle auf einer Schubspannungsfläche ab, die zwischen Schubspannung, Abgleitung und Abgleitgeschwindigkeit existiert.

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Professor Ewald für sein lebhaftes Interesse an dieser Arbeit und für zahlreiche Anregungen herzlich zu danken.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule, Juli 1934.

Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern.

Von **Rolf Colberg** in Hamburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1934.)

I. Es wird ein Kompensationsverfahren zur Messung kleinster Spannungen mittels einer Drosselspule und eines Tonfrequenzverstärkers angegeben, welches gegenüber den üblichen Meßinstrumenten einige Vorteile bietet. Der Hauptvorzug besteht in der uneingeschränkten Brauchbarkeit auch bei beliebig kleinem inneren Widerstand der Spannungsquelle. Mit der vorläufig erreichten Meßgrenze von $3 \cdot 10^{-8}$ Volt ist die Leistungsfähigkeit der Methode noch keineswegs ausgenutzt. II. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Eignung einer Drosselspule für diesen Zweck ein Optimum annimmt. Diese Rechnung hat allgemeinere Bedeutung, da unter denselben Bedingungen auch die Zeitkonstante L/R ein Maximum wird. Zu ihrer Durchführung ist die Angabe einer Nebenbedingung erforderlich, von deren Wahl das Ergebnis wesentlich abhängt. Es werden mehrere Beispiele durchgeführt und einander gegenübergestellt. III. Es wird gezeigt, daß sich mit der Kompensationsmethode die Empfindlichkeit von Nadelgalvanometern erreichen lassen muß.

I. Abschnitt: Die Meßmethode.

1. Grundsätzliches.

a) Aufgabestellung. Das Ziel der Arbeit war die exakte Messung der in einer Thermosäule durch Strahlung erzeugten Spannungen. Es wurde eine Genauigkeit von mindestens 10^{-8} Volt angestrebt. Zur Messung derart kleiner Spannungen wurden bisher fast ausschließlich hochempfindliche Spiegelgalvanometer benutzt. Mit modernen, gepanzerten Nadelgalvanometern lassen sich unschwer Empfindlichkeiten von 10^{-9} Volt erzielen, jedoch ist ihre Brauchbarkeit heute stark eingeschränkt durch die in jeder größeren Stadt vorhandenen Störungen durch Kraftstromanlagen und elektrische Bahnen. Die Empfindlichkeit der sehr verbreiteten Drehspulspiegelgalvanometer ist wesentlich geringer und liegt im allgemeinen bei 10^{-7} Volt. Sie kann auch nur dann ausgenutzt werden, wenn der innere Widerstand der zu messenden Spannungsquelle mindestens gleich dem äußeren Grenzwiderstand des Instruments ist, da dieses sonst infolge der starken Dämpfung kriecht. Im allgemeinen muß das Kriechen durch Vorschaltwiderstände verhindert werden, die bei den gebräuchlichsten Typen den Verlust von etwa einer Zehnerpotenz bedeuten. Infolgedessen sind Spezialinstrumente mit geringem Grenzwiderstand konstruiert worden, unter denen das Zernike-Galvanometer Z_c[1]) mit $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ Volt/mm (1 m

[1]) Firma Kipp & Zonen, Delft (Holland).

Abstand) bis heute den Empfindlichkeitsrekord hält. Diese Instrumente sind jedoch ziemlich kostspielig. Außerdem weisen sie in der Regel eine große Empfindlichkeit gegen Erschütterungen auf. Es sollte daher ein Meßverfahren entwickelt werden, welches diese Nachteile nicht hat.

b) Ein Vorversuch. Der Grundgedanke war, die Spannung durch Kompensation zu messen, so daß es sich vor allem um die Schaffung eines hochempfindlichen Nullanzeigers handelte. Es wurde ein Versuch mit einem vierstufigen Widerstandsverstärker gemacht. Fig. 1 zeigt den Eingangskreis. Beim Öffnen des Schalters bewirkt die plötzliche Änderung des Gitterpotentials ein deutliches Knacken im Kopfhörer am Ausgang. Bei zu kleinen Spannungsänderungen geht der Knack jedoch in dem durch Schroteffekt bedingten Rauschen unter. Als kleinste noch mit einiger

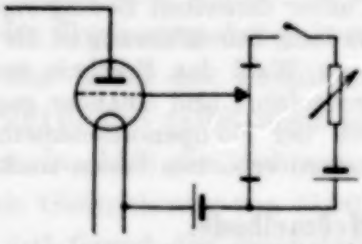


Fig. 1. Vorversuch: Bestimmung der „Spannungsempfindlichkeit" einer Elektronenröhre

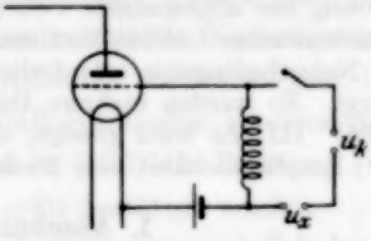


Fig. 2. Schaltung mit Drosselspule zur Spannungserhöhung.

Sicherheit hörbare Änderung wurde der Wert $3 \cdot 10^{-5}$ Volt festgestellt[1]). Diese Empfindlichkeit reichte für die gestellte Aufgabe nicht entfernt aus.

c) Spannungserhöhung durch eine Drosselspule. Es mußte ein Verfahren entwickelt werden, die zu messende Spannung heraufzutransformieren, ehe sie an den Eingang des Verstärkers geleitet wurde. Dies wäre im Prinzip rein statisch durch Aufladung eines Kondensators und anschließende Kapazitätsverminderung möglich. Diese Methode ist jedoch nicht sehr leistungsfähig und erfordert für einen kontinuierlichen Betrieb verwickelte mechanische Vorrichtungen, bei denen beträchtliche Aufladungen durch Reibungselektrizität zu erwarten sind. Es wurde daher folgender Weg beschritten (Fig. 2). Die unbekannte Spannung u_x und die Kompensationsspannung u_k treiben einen schwachen Gleichstrom durch eine Drosselspule. Durch Öffnen des Schalters wird dieser plötzlich unterbrochen. Die magnetische Energie der Drossel entlädt sich in einer gedämpften Schwingung über die Kapazität des Gitterkreises und die Spulenkapazität. Am Gitter entstehen kurzzeitige Spannungsschwankungen,

[1]) Nahezu den gleichen Wert gibt E. Leybolds Nachf. für sein „Röhrenpotentiometer" an.

die sich am Ausgang als Knacken äußern. Nun wird u_k so lange verändert, bis das Knacken verschwindet. Dann fließt kein Strom mehr durch die Drossel, also ist $u_x = u_k$.

d) Rechnerisches. Der Schwingungskreis besteht aus der Selbstinduktion L, ihrem Widerstand R und den Kapazitäten von Spule, Röhre und Zuleitungen. Diese liegen einander parallel und sollen zu einer Gesamtkapazität C zusammengefaßt werden. Sei $u_0 = u_x + u_k$ die an der Drossel liegende Gesamtspannung, R_0 der innere Widerstand der Spannungsquellen, so fließt bis zum Öffnen des Schalters der Strom $i_0 = \frac{u_0}{R + R_0}$. Beim Abreißen entsteht eine Schwingung nach der Gleichung

$$i = \frac{i_0}{\cos \varphi} e^{-dt} \cos(\omega t - \varphi), \tag{1}$$

worin d die Dämpfung des Kreises bedeutet und $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - d^2}$, $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$, $\operatorname{tg} \varphi = \frac{d}{\omega}$ ist. Da d gegen ω vernachlässigt werden kann, darf man (1) zu

$$i = i_0 e^{-dt} \cos \omega t \tag{2}$$

vereinfachen, wo jetzt $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ ist. Die am Gitter auftretende Spannung ist durch $u = L \frac{di}{dt}$ gegeben. Ihr Verlauf stellt eine gedämpfte Sinuswelle dar, der Höchstwert ergibt sich aus (2), wiederum unter Vernachlässigung der Dämpfung[1]), zu $L\omega i_0$. Also

$$u_{max} = L\omega i_0 = \frac{L\omega u_0}{R + R_0} = \frac{u_0}{R + R_0} \sqrt{\frac{L}{C}}. \tag{3}$$

Das Verhältnis u_{max}/u_0 soll im folgenden als *Verstärkungsfaktor* V bezeichnet werden. u_{max} muß so groß sein, daß es über den Störspiegel des Verstärkers hinaus wahrnehmbar ist. Ferner muß ω im Hörbereich und im Frequenzbereich des Verstärkers liegen. Ein Zahlenbeispiel: Für $L = 10$ Hy, $C = 10^{-9}$ Fd, $R + R_0 = 20$ Ohm wird $\omega \sim 10000$, $V \sim 5000$. Einer Meßgenauigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ Volt *ohne* Spannungserhöhung (1, b) würden jetzt 10^{-8} Volt an der Drossel entsprechen, wie sie in der Einleitung gefordert wurden.

2. *Durchführung.*

Der an sich einfache Gedanke stieß bei der Verwirklichung auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Anordnung erwies sich als außerordentlich

[1]) Der hierdurch entstehende Fehler betrug bei den Versuchen 0,3%.

empfindlich gegen äußere Störungen, ferner zeigten einzelne Teile Aufladeund Induktionserscheinungen, die die Meßspannung zunächst vollständig überdeckten. Erst nach langwierigen Vorversuchen gelang es, einwandfreie Verhältnisse herzustellen. Des weiteren stellte sich heraus, daß eine sichere Vorausberechnung von Drosselspulen für den vorliegenden Zweck nicht möglich ist, da die Permeabilität des Eisens bisher nur für wesentlich größere Feldstärken gemessen wurde.

a) Die Drossel. Für die Wahl der Drosselspule war in erster Linie die Erreichung eines hohen V-Wertes maßgebend. Es wurden zwei Konstruktionen, beide mit Eisenkern, ausgeführt, die sich jedoch aus mehreren Gründen als unbrauchbar erwiesen. Einmal lagen die gemessenen L-Werte beträchtlich niedriger als die berechneten, zum anderen fing der Kern in hohem Maße Feldlinien von in der Nachbarschaft laufenden Maschinen. Auch eine Unterteilung der Wicklung in zwei symmetrische Hälften ergab keine befriedigende Kompensation der äußeren Störfelder. Die zu kleinen L-Werte fanden ihre Erklärung darin, daß die Permeabilität des Kerns zu hoch angesetzt worden war.

Die Versuche wurden daraufhin mit handelsüblichen Drosseln weitergeführt, um zunächst einmal die Brauchbarkeit des Verfahrens nachzuweisen. Zu deren Vergleich mußte eine einwandfreie Methode zur Bestimmung von L und C gefunden werden. *Die in der Meßanordnung benutzten Feldstärken betrugen nämlich nur etwa* 10^{-6} *Gauß*, während die gebräuchlichen Methoden zur Ermittlung der Selbstinduktion ausnahmslos mit wesentlich größerem $\mathfrak{H}$ arbeiten. Solange der Verlauf der Permeabilität bei kleinsten Feldern nicht genau bekannt ist, geben die so erhaltenen Werte also nur einen rohen Anhalt für das in der Meßanordnung tatsächlich vorhandene L.

Die Bestimmung von L und C gelang in der Versuchsanordnung selbst, und zwar unter Ausnutzung einer eigenartigen Nebenerscheinung. Bei *geöffnetem* Schalter war neben dem stets vorhandenen Verstärkerrauschen ein sehr leiser Ton mit definierter Frequenz zu hören. Es wurde vermutet und später nachgewiesen, daß dies die Resonanzfrequenz des Eingangskreises war. Als Erregung kamen eine ungewollte Rückkopplung oder der Schroteffekt in Frage. Da alle Teile des Verstärkers gegeneinander abgeschirmt waren und die Erscheinung unter den verschiedensten äußeren Bedingungen in stets gleicher Weise auftrat, wurde sie auf Schroteffekt, und zwar des Anodenstroms, zurückgeführt. Denn von dem höchstens 10^{-10} Amp. betragenden Gitterstrom konnte ein nachweisbarer Effekt nicht herrühren. Offenbar wird vermöge der Gitterkapazität von der zwischen Anode und Kathode entstehenden Schroteffektspannung ein Teil

abgegriffen und dem Eingangskreis zugeführt. Da der Effekt einen vollkommen ungeordneten Vorgang darstellt, also alle Frequenzen enthält, wird der Eingangskreis in seiner Resonanzfrequenz am stärksten erregt.

Trotz der äußerst geringen Lautstärke und der Überlagerung des normalen Rauschens war es nun möglich, die Tonhöhe, also ω, durch Vergleich mit einer Stimmgabel zu messen. Durch Zuschalten einer veränderlichen Kapazität C' parallel zur Drossel wurden jetzt verschiedene Werte von ω eingestellt. Dann gilt $1/\omega^2 = L\,(C + C')$. Trägt man $1/\omega^2$ in Abhängigkeit von C' auf, so erhält man eine Gerade, aus der L und C bestimmt werden können.

Es steht noch der Beweis aus, daß das so gemessene L dem „Betriebs-L" in der Meßanordnung gleichgesetzt werden darf. Die Empfindlichkeit der Methode ist gegeben durch die kleinste Spannung, die, an die Drossel gelegt, noch einen hörbaren Knack hervorruft. Vor dem Öffnen des Schalters hört man am Ausgang ein gleichmäßiges Rauschen ohne bevorzugte Frequenz (Resonanzkreis kurzgeschlossen!), nach dem Öffnen tritt die erwähnte Schwingung hinzu. Der Schaltvorgang ist also notwendig mit einer Lautstärkeänderung verbunden, die jedoch keinen hörbaren Knack hervorruft. Ist die Gleichspannung an der Drossel Null, so hat die Lautstärke grobschematisch den Verlauf der Fig. 3a, ist sie positiv und oberhalb der Meßgrenze, so tritt ein Knack entsprechend der Spitze in Fig. 3b auf. Daraus folgt: Die Meßgrenze ist dann erreicht, wenn der Knack sich nicht mehr gegen den unvermeidlichen Lautstärkesprung infolge des Einsetzens der Schroteffektresonanzschwingung abhebt. Das wird dann der Fall sein, wenn beide von gleicher Größenordnung sind. Da der Knack seinerseits nach Gleichung (2) ebenfalls eine kurzzeitige Schwingung in der Resonanzfrequenz ist, handelt es sich in beiden Fällen um denselben Vorgang. Zusammenfassend ergibt sich also: *Beim Arbeiten an der Meßgrenze — und nur auf diese kommt es bei einer Kompensationsmethode an — wird durch Schroteffekt und die zu messende Spannung je eine Schwingung gleicher Frequenz*[1]) *und größenordnungsmäßig gleicher Amplitude erzeugt.* Also dürfen auch die Feldstärken in beiden Fällen größenordnungsmäßig gleichgesetzt werden.

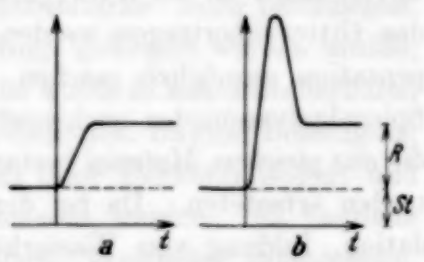


Fig. 3. Verlauf der Lautstärke beim Öffnen des Schalters.
a) Spannung an der Drossel Null.
b) Spannung positiv.
St normaler Störspiegel.
R Resonanzschwingung.

[1]) Bei tieferen Tönen, nach Einschalten einer größeren Kapazität parallel zur Drossel, ließ sich die Frequenzgleichheit direkt abhören.

Die beschriebene Methode zur Bestimmung von L stellt also wohl die bestmögliche Annäherung an die wahren Verhältnisse im Betrieb dar.

Es wurden zwei Selbstinduktionen benutzt, „Görler D 12" und ein als Drossel geschalteter Ringübertrager der Reichspost. Ihre Eigenwerte ergaben sich zu 8,9 H, 79 Ohm, $C = 565\ \mu\mu F$, $\omega = 16400$ bei D 12)[1], 6,5 H, 88 Ohm, $C = 810\ \mu\mu F$, $\omega = 14600$ beim Ringübertrager[2]). Der Verstärkungsfaktor betrug also 1850 bzw. 1080, wenn der innere Widerstand der Spannungsquellen vernachlässigt werden kann. Anderenfalls muß eine Korrektur entsprechend Gleichung (3) vorgenommen werden. Diese Werte sind einer erheblichen Steigerung fähig, wenn man Drosseln eigens für den vorliegenden Zweck berechnet. Das wird im zweiten Abschnitt durchgeführt werden.

b) Der Schalter kann leider nur in verhältnismäßig großen Zeitabständen betätigt werden, da der Aufbau des Magnetfeldes in der Drossel immerhin Bruchteile einer Sekunde erfordert. Diese Zeit wächst proportional L/R, nimmt also bei größerem V noch höhere Werte an. Eine mechanische Vorrichtung bringt somit gegenüber der Betätigung von Hand keine Vorteile.

Fast alle gebräuchlichen Schalter fielen von vornherein aus, da sie mit gegenseitiger Reibung der Elektroden arbeiten. Ebensowenig kamen Schalter in Frage, bei denen zwei Elektroden verschiedenen Materials gegeneinander gedrückt werden. In allen diesen Fällen entstehen beim Öffnen Reibungs-, Druck- und Thermospannungen, die — wenn auch unverstärkt, da sie vorher keinen Strom durch die Drossel trieben — an das Gitter übertragen werden, einen Knack hervorrufen und eine Kompensation unmöglich machen. Diese Aufladungen sind schon mit einem Spiegelgalvanometer nachweisbar. Es kamen also nur Schalter in Frage, die *aus gleichem Material* bestanden und *ohne gegenseitige Reibung* der Elektroden arbeiteten. Da bei der Luft ausgesetzten Oberflächen stets Oxydation, Bildung von Wasserhäuten und sonstige Verunreinigung zu befürchten ist, wurden die benutzten Schalter in Glasröhren eingebaut und nach sorgfältiger Evakuierung abgeschmolzen.

Eine erste Konstruktion, die im Vakuum eingeschlossenes, mehrfach vordestilliertes Quecksilber enthielt, dessen Oberfläche beim Drehen des Gefäßes auseinanderriß, schlug fehl. Die zweite, auf einem Quetschfuß

---

[1]) Die dynamische Permeabilität des Eisenkerns konnte hieraus zu $\mu = 170$ bestimmt werden. — [2]) Die ω-Werte sind direkt gemessen, L und C dagegen aus einer Reihe von Meßpunkten gemittelt. Infolgedessen entsprechen die angegebenen Zahlen nicht genau der Thomsonschen Formel.

aufgebaute Anordnung bestand aus zwei Nickelrahmen, von denen der eine eine kleine, aufgeschweißte Platinplatte trug. Der andere war an zwei Wolframdrähten beweglich aufgehängt und mit einer feinen Platinspitze versehen, die sich bei geringer Neigung des Rohres auf die ihr gegenüberliegende Pt-Platte legte. Während des Pumpens wurden die Glaswände durch Ausheizen entgast und die Nickelrahmen durch Wirbelströme auf helle Rotglut erhitzt. Dieser Schalter arbeitete einwandfrei.

c) Die Kompensationsanordnung. Fig. 4 zeigt die Schaltung. An dem etwa 30 cm langen Schleifdraht lagen, je nach Wahl der Vorwiderstände, Spannungen von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} Volt, die mit einem Zeigergalvanometer gemessen wurden. Der Schleifdraht war mit einer Millimeterskale versehen, die von ihm abgegriffene Spannung wurde abermals einer Widerstandsfolge zugeführt, und an zwei fest verlöteten Kontakten der zehnte oder hundertste Teil von ihr abgenommen. Auf diese Weise ließen sich Spannungen bis zu $8 \cdot 10^{-9}$ Volt pro mm der Schleifdrahtskale herab einstellen. Die aus den Widerstandsgrößen berechneten Spannungswerte wurden mit einem Spiegelgalvanometer geprüft.

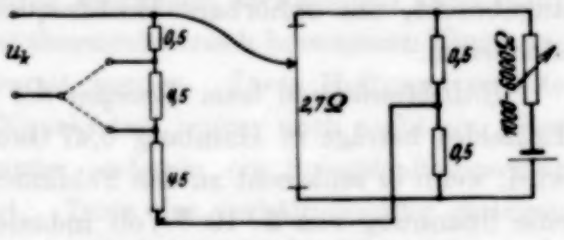


Fig. 4. Kompensationsanordnung.

d) Störungen. Bei den ersten Versuchen war eine befriedigende Kompensation nur bis zu Spannungen von 10^{-5} Volt herab möglich. Unterhalb dieser Grenze war kein Minimum der „Knacklautstärke" mehr festzulegen. Ein Verschwinden des Knacks, wie es unbedingt gefordert werden mußte, trat zunächst überhaupt nicht ein. Die Ursache wurde in unkontrollierbaren Spannungsschwankungen und Kriechströmen vermutet. Zu ihrer Beseitigung mußten sie durch kritische Schaltungen nach ihrer Herkunft isoliert und durch geeignete Maßnahmen unschädlich gemacht werden. Es handelte sich einmal um Störerscheinungen, die jedem Verstärker innewohnen, sodann um solche, die überall beim Arbeiten mit derart kleinen Spannungen auftreten (magnetische Einflüsse, Thermokräfte), endlich um Störungen, die durch die spezielle Versuchsanordnung gegeben waren. Sollte eine Empfindlichkeit von 10^{-8} Volt erreicht werden, so mußten alle unregelmäßigen Ströme im Schalter-Drosselkreis unter 10^{-11} Amp. herabgedrückt werden. Erst dann riefen sie, entsprechend einem Drosselwiderstand von rund 100 Ohm, beim Unterbrechen höchstens 10^{-9} Volt Spannungsänderung an der Drossel hervor, blieben also mit Sicherheit eine Größenordnung unter der erstrebten Meßgrenze.

Abschirmung. Alle Teile der Anordnung mit Ausnahme der Batterien zum Betrieb des Verstärkers waren in Zinkkästen eingebaut, die Verbindungsleitungen in eisernen Spiralschlauch verlegt, sodann alle Teile der Abschirmung leitend miteinander verbunden. Eine Erdung erwies sich als überflüssig. Darüber hinaus stellte es sich als notwendig heraus, die Drossel in einem eisernen Panzer von 5 mm Wandstärke anzuordnen, da erst dann die vom Kern aufgefangenen Niederfrequenzschwingungen von in der Nachbarschaft arbeitenden Maschinen verschwanden. Ferner wurde in jeder Verstärkerstufe ein kleiner Kondensator zwischen Anode und Null angebracht, um unhörbare Hochfrequenzschwingungen (z. B. Rundfunk) abzuleiten.

Erdfeldinduktion beim Bewegen des Schalters. Die Resultierende des Erdfeldes beträgt in Hamburg 0,47 Gauß. In einem 1 cm langen Draht wird, wenn er senkrecht zu den Feldlinien mit $v = 10$ cm/sec bewegt wird, eine Spannung von $5 \cdot 10^{-8}$ Volt induziert. Die wegen des Schalters unvermeidlichen beweglichen Leitungen wurden daher so kurz wie möglich gehalten und bifilar geführt.

Thermospannungen. Die Thermokraft je Grad C beträgt zwischen Kupfer und Messing 4, Konstantan-Messing 46, Kupfer-Nickel 21, Manganin-Messing 5 Mikrovolt[1]). Um die gewünschte Empfindlichkeit zu erreichen, mußten alle unregelmäßigen Thermospannungen auf etwa 10^{-9} Volt herabgedrückt werden. D. h., der Schalter-Drosselkreis mußte entweder vollständig aus gleichem Material hergestellt oder seine Temperatur auf mindestens $^1/_{1000}$ Grad konstant gehalten werden. Das erste wurde soweit wie möglich durchgeführt, indem alle Teile mit Ausnahme des Schalters und der Spannungsquellen aus Kupfer aufgebaut und möglichst kurz miteinander verlötet wurden. Durch den Schalter waren kaum Störungen zu befürchten, da er thermoelektrisch nahezu symmetrisch aufgebaut war und infolge des Vakuumeinschlusses äußeren Temperaturschwankungen nur sehr träge folgen konnte. Für die Kompensationsspannung wurde ein anderer Weg beschritten, indem die vom Schleifdraht abgegriffene Spannung und mit ihr die störenden Thermokräfte durch *Kupferwiderstände* im Verhältnis 10 : 1 bzw. 100 : 1 verkleinert wurden (vgl. Fig. 4). *Vor dieser Maßnahme war die Temperaturempfindlichkeit so groß, daß jede Verschiebung am Schleifdraht „hörbar" war,* indem die Erwärmung infolge Reibung eine plötzliche, dann wieder abklingende Verstärkung des Knackens bewirkte. Weiterhin wurde im Verlauf der Versuche der zwischen Messingblöcken

[1]) Nach F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

eingespannte Konstantanschleifdraht durch einen solchen aus Manganin mit nach obigem zehnmal kleinerer Thermokraft ersetzt. Während bei jenem das Knackminimum ununterbrochen auf der Schleifdrahtskale hin- und herwanderte, war bei diesem eine nahezu befriedigende Einstellung möglich.

Langsame magnetische Schwankungen. Vor Einbau des Manganinschleifdrahtes mußte jedoch eine weitere, wesentlich unangenehmere Störerscheinung beseitigt werden. Nach vollkommener Abschirmung der Versuchsanordnung war eine Beeinflussung durch äußere Felder nicht mehr zu erwarten. Da alle sonst denkbaren Störungen nachweislich nicht mehr auftraten, durfte nach Aufbau eines thermoelektrisch homogenen Eingangskreises ein endgültiger Erfolg erwartet werden. Diese Hoffnung erfüllte sich nicht, ein Verschwinden des Knacks trat immer noch nicht ein. Zur Ermittlung der Ursache wurde unter anderem ein Spiegelgalvanometer in den Schalter-Drosselkreis gelegt. Trotz der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit von 10^{-6} Volt/Skt. zeigte es bei der Görler-Drossel dauernde Unruhe in Form ruckartiger, völlig unregelmäßiger Pendelbewegungen. Durch schrittweises Abtasten wurde die Drossel als Störquelle ermittelt. Zur Erklärung mußten langsame, bisher nicht beobachtete Magnetfeldschwankungen angenommen werden, die den Panzer durchsetzten, im Eisenkern der Drossel eine Kraftflußänderung bewirkten und Spannungen induzierten. Diese Ansicht wurde durch zwei Versuche bestätigt:

1. Nach Entfernen des Panzers traten die Stöße verstärkt auf.
2. Eine Luftspule mit 0,7 Hy bewirkte, unmittelbar ans Spiegelgalvanometer geschlossen, nur sehr geringe Ausschläge. Nach Einführung eines Eisenkerns aber traten sofort heftige Schwankungen auf.

Die Versuche wurden nun ausschließlich mit dem Ringübertrager weitergeführt, der vermöge seiner vollkommenen Symmetrie die beschriebenen Schwankungen kompensierte und am Spiegelgalvanometer keine Ausschläge ergab.

e) Ergebnis. Nach Beseitigung aller beschriebenen Störungen war die Lage des „Knack-Nullpunktes" noch langsamen Änderungen infolge von Temperaturschwankungen unterworfen. Dennoch konnten Spannungsänderungen bis zu $3 \cdot 10^{-8}$ Volt nachgewiesen werden. Dieser Wert stellt somit die vorläufige Meßgrenze der Methode dar. Das Verhältnis der Meßgrenzen *mit* und *ohne* 1 b) Drosselspulenverstärkung entspricht ziemlich genau dem in 2 a) für den Ringübertrager ermittelten Verstärkungsfaktor 1080. Hieraus folgt, daß der Störspiegel des Verstärkers in beiden Fällen praktisch gleich hoch lag.

Die Möglichkeiten einer Steigerung der Meßgenauigkeit werden im III. Abschnitt erörtert.

II. Abschnitt:
Berechnung von Drosselspulen mit hohem Verstärkungsfaktor.

Bezeichnungen.

V Verstärkungsfaktor.
u_{max} Höchstwert der Wechselspannung am Gitter.
u_0 Gleichspannung an der Drossel.
L Selbstinduktion.
R Ohmscher Widerstand der Drossel.
R_0 Innerer Widerstand der Spannungsquellen.
C Gesamtkapazität des vereinfachten Schwingungskreises (I, 1d).
n Windungszahl.
q Drahtquerschnitt, q' mit Isolation.
Q Gesamtquerschnitt der Wicklung = Mittelöffnung der Drossel.
F Querschnitt des Eisenkerns.
s Mittlere Länge der Feldlinien im Kern, „Eisenweg".
U Mittlerer Umfang einer Windung.
r Halbmesser der Mittelöffnung des Kerns.
a Breite des Eisenquerschnitts.
b Höhe des Eisenquerschnitts.
δ Quotient a/r.
ε Quotient b/r.
ι „Isolationsfaktor" q'/q.

1. Vorbetrachtung.

Nach Gleichung (3), Abschnitt I, 1 d) ist

$$V = \frac{u_{max}}{u_0} = \frac{L\omega}{R + R_0} = \frac{1}{R + R_0}\sqrt{\frac{L}{C}} = \sqrt{\frac{L}{R}} \cdot \frac{\sqrt{R}}{R + R_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{C}}. \quad (4)$$

V soll einem Maximum zugeführt werden, und zwar unter folgenden Voraussetzungen:

R stelle einen reinen Gleichstromwiderstand dar. Etwaige Eisenverluste werden also vernachlässigt.

μ werde konstant angenommen.

Der Kernquerschnitt sei rechteckig. — Diese Festsetzung geschieht aus rein technischen Gründen. An sich würden kreisförmige oder elliptische Querschnitte noch günstigere Formen ergeben.

Der Eisenkern sei geschlossen.

Wir behaupten nun, daß unter diesen Voraussetzungen die beiden ersten, in der letzten Form von V auftretenden Faktoren voneinander unabhängig sind. Die gesuchte Drossel ist definiert durch Eisenkern, Wicklungsraum und Widerstand. Da der Kern geschlossen sein soll, ist aber durch ihn schon der Wicklungsraum bestimmt, denn man wird diesen zweckmäßig so wählen, daß die Mittelöffnung vollständig ausgefüllt ist. Die „Zeitkonstante" L/R ist dann unabhängig von der Windungszahl, also unabhängig von R bereits durch den Kern vollständig bestimmt. L wächst nämlich proportional n^2, R bei gleichem Wicklungsquerschnitt aber ebenfalls,

da eine Erhöhung der Windungszahl stets eine Verkleinerung des Drahtquerschnitts um den gleichen Faktor bedingt.

Der zweite Term von V enthält nur R und R_0, ist also seinerseits unabhängig von Eisenkern und Wicklungsraum. Damit ist unsere Behauptung bewiesen. Die Größe C endlich, die zum großen Teil durch die Spulenkapazität bedingt ist, kann von der Rechnung nicht erfaßt werden, da keine Formeln für diese bekannt sind. Sie soll daher zunächst konstant angenommen werden. Diese Annahme ist insofern berechtigt, als die Spulenkapazität zum großen Teil eine Frage der Unterteilung der Wicklung ist und diese in keinerlei Zusammenhang zu den folgenden Berechnungen steht. Erst am Schluß dieses Abschnitts wird sich die Möglichkeit einer Berücksichtigung von C ergeben.

Da die Faktoren von V voneinander unabhängig sind, dürfen wir sie einzeln einem Maximum zuführen und erhalten ein solches für V durch Zusammenfassung der gewonnenen Bedingungen. Die Frage, wann $\frac{\sqrt{R}}{R+R_0}$ einen Höchstwert annimmt, können wir vorweg erledigen, da sie von zahlreichen anderen Aufgaben her bekannt ist. *Sie führt auf Gleichheit von R und R_0.* Somit sind noch die Bedingungen für ein Maximum von L/R herzuleiten. Sie werden den gesuchten optimalen Eisenkern liefern, der dann sofort den Wicklungsquerschnitt Q festlegt. Aus Q und $R = R_0$ erhalten wir dann das bisher unbestimmte n. — Die Aufgabe, einen Höchstwert der Zeitkonstante zu erzielen, kommt auch bei vielen technischen Anwendungen vor. Nachstehende Untersuchung hat daher allgemeinere Bedeutung als nur für das Problem dieser Arbeit.

2. Berechnung des Eisenkerns.

Für die Bemessung des Kerns können folgende allgemeinen Gesichtspunkte aufgestellt werden:

1. Die Mittelöffnung ist durch $Q = 4\,n q'/\pi$ gegeben (vgl. Fig. 5).

2. Bei festem Q und F ergibt ein Kreisring ein Minimum von s.

3. Bei festem U gibt ein quadratischer Eisenquerschnitt ein Maximum von F.

4. Bei festem F und s (s kreisförmig) gibt ein unendlich hoher und unendlich schmaler Eisenquerschnitt ein Maximum von Q (in praxi wird man nie an dies Extrem herangehen, da dann auch U und R unendlich werden).

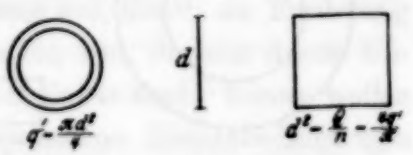


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Drahtquerschnitt q' und Gesamtwicklungsquerschnitt Q.

Satz 2 ergibt den Kreisring als günstigste Form. Diese hatte sich bereits in Abschnitt I zur Kompensation von Störfeldern als notwendig erwiesen. Zwischen 3 und 4 muß ein Kompromiß geschlossen werden, da sie einander entgegenlaufen.

Aus

$$L = \frac{\mu n^2 F}{s}\ ^{1}) \quad \text{und} \quad R = \frac{n U \varrho}{q} \tag{5}$$

erhält man $\frac{L}{R} = \frac{\mu n F q}{s U \varrho} = \text{const}\ \frac{n F q}{s U}$ oder, da aus $Q = \pi r^2 = \frac{4 n q'}{\pi}$ (siehe Satz 1) folgt:

$$q' = \frac{\pi^2 r^2}{4 n}, \tag{6}$$

$$\frac{L}{R} = \text{const}\ \frac{F r^2}{s U}. \tag{7}$$

Der Eisenkern ist definiert durch r, a und b (Fig. 6). Als weitere Veränderliche kommen vor F, s und U. Sie sind gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} F &= a b, \\ s &= \pi (a + 2 r), \\ U &= 2 (a + b + r). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die letzte Gleichung stellt eine Annäherung dar, die näherer Begründung bedarf. Ein strenger Ansatz für U würde nämlich zu überaus verwickelten Beziehungen führen. Wir wollen zwei Grenzfälle betrachten:

Die Wicklung liegt symmetrisch um den Kern (Fig. 7a). Das wird z. B. der Fall sein, wenn man einen geraden Stab als Kern wählt. Dann gilt streng $U = 2a + 2b + \pi r^2$).

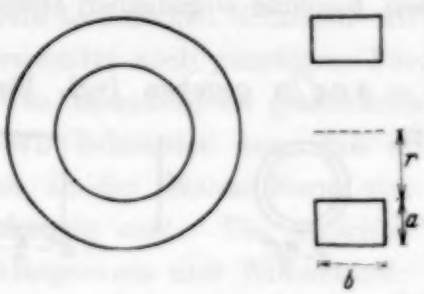


Fig. 6. Bestimmungsgrößen des Eisenkerns.

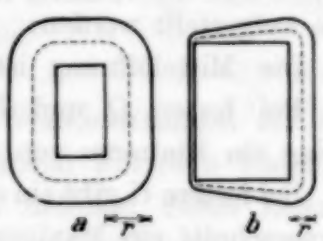


Fig. 7. Die beiden Grenzfälle für den Wert von U.

[1]) Die vom Maßsystem abhängigen Konstanten sind fortgelassen, da sie für die Maximalaufgabe unwesentlich sind. — [2]) r hat als Halbmesser der Mittelöffnung beim geraden Stab keinen Sinn mehr. Es stellt jetzt die Dicke der Wicklung dar.

Die Wicklung stellt auf der einen (Außen-) Seite des Kerns nur eine verschwindend dünne Schicht dar (Fig. 7 b). Dies tritt ein für $a \gg r$. Dann ist sehr nahe $U = 2a + 2b + \frac{\pi}{2} r$.

Der Faktor von r wird also zwischen $\pi/2$ und π liegen. Er soll versuchsweise zu 2 angenommen werden. Nachträglich soll geprüft werden, ob der berechnete Eisenkern mit der Gleichung (8, 3) verträglich ist.

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) in (7) erhalten wir nunmehr

$$\frac{L}{R} = \text{const} \frac{a b r^2}{(a + 2r)(a + b + r)}. \tag{8a}$$

Der einfacheren Differentiation wegen werden wir nicht den Quotienten rechts einem Maximum, sondern seinen reziproken Wert einem Minimum zuführen. Die Forderung

$$\frac{(a + 2r)(a + b + r)}{a b r^2} \to \text{Minimum} \tag{9}$$

wird also der Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung sein.

Hier muß noch eine Bemerkung eingeschaltet werden. Aus (7) ersieht man nämlich, daß ein absolutes Maximum von L/R nicht existiert. *Es ist lediglich eine Frage der Raumabmessungen des Kerns, wie hoch man die Zeitkonstante treiben kann.* Um dies einzusehen, denke man sich zwei geometrisch ähnliche Kerne, bei denen sich alle Längenabmessungen wie $1 : p$ $(p > 1)$ verhalten. Aus (7) folgt, daß L/R bei dem größeren aufs p^2-fache gewachsen ist. Eine vollständige Lösung der gestellten Aufgabe ist also nur bei Einführung einer Zusatzbedingung möglich, die ein Unendlichwerden der Kerndimensionen verhindert.

Selbst dann aber wird es nicht möglich sein, eine *eindeutige* Lösung unserer Aufgabe zu finden, da diese Zusatzbedingung willkürlich ist. Sie kann unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt werden, denen auch verschiedene Ergebnisse entsprechen. Wir werden sie von vornherein so ansetzen, daß sie *alle* Kerndimensionen umfaßt und auf endliche Werte beschränkt. Stellen wir nämlich eine Gleichung auf, die dieser Forderung nicht entspricht, so können sich Beziehungen ergeben, die nur durch Unendlichwerden der nicht betroffenen Dimension lösbar sind. Ferner wollen wir nur einfache, aus der Anschauung gewonnene Zusatzbedingungen untersuchen. Diese werden ganz allgemein folgende Form haben:

$$f(a, b, r) = \text{const} = K, \tag{10}$$

wobei alle Summanden von f den gleichen Gesamtgrad in a, b und r haben. Und zwar wird dieser Grad gleich 1, 2 oder 3 sein, je nachdem, ob wir eine lineare, flächenhafte oder räumliche Größe festhalten.

Statt der Kerndimensionen selbst führen wir jetzt ihre Verhältnisse ein: $\delta = a/r$, $\varepsilon = b/r$. Dann geht (9) über in

$$\frac{(\delta + 2)\,(\delta + \varepsilon + 1)}{\delta\,\varepsilon\,r^2} \to \text{Minimum}, \tag{11}$$

und (10) in

$$r^\lambda f(\delta,\ \varepsilon,\ 1) = K,$$

worin λ der Grad von f ist. Aus der letzten Gleichung erhalten wir

$$r^2 = \frac{K^{2/\lambda}}{(f(\delta, \varepsilon, 1))^{2/\lambda}}.$$

Dies in (11) eingesetzt ergibt

$$K^{-\frac{2}{\lambda}}\, g(\delta,\ \varepsilon) \to \text{Minimum}, \tag{12}$$

worin g eine neue, von der Wahl der Zusatzbedingung abhängige Funktion ist. Die Rechnung wird nun einfach darin bestehen, daß wir die partiellen Ableitungen von g nach δ und ε bilden und einzeln gleich Null setzen. Dann bekommen wir in bezug auf jede Veränderliche ein relatives Extrem von g und durch Zusammenfassung der erhaltenen Beziehungen ein absolutes. Die Ableitung nach K ist in jedem Fall eine Konstante, hat also keinen Einfluß auf δ und ε. D. h., die Verhältnisse der Kerndimensionen zueinander sind unabhängig von der absoluten Größe des Kerns. Oder: ***Alle nach Wahl einer bestimmten Zusatzbedingung optimalen Eisenkerne sind einander geometrisch ähnlich.***

Wir wollen die Rechnung für vier naheliegende Zusatzbedingungen durchführen:

1. Mittlerer Windungsumfang U = const.
2. Volumen des Eisenkerns abs = const.
3. Volumen des Kerns + Volumen der Mittelöffnung $\pi b(a + r)^2$ = const.
4. Volumen der Wicklung QU = const.

Der erste Ansatz stellt eine lineare Beschränkung für Wicklung und Eisenkern dar, da jene diesen umschließt. Von den übrigen Beziehungen, sämtlich dritten Grades, betrifft 2. den Kern allein, 3. Kern und Wicklung, 4. nur die Wicklung[1]).

[1]) Der Ansatz Volumen des Kerns + Volumen der Wicklung = const ergibt sehr komplizierte Gleichungen und wurde daher nicht durchgeführt. Flächenhafte Zusatzbedingungen führen, wenn man auf Einfachheit, Anschaulichkeit und Erfassung von r, a *und* b Wert legt, meistens auf

$$\frac{\partial g(\delta,\ \varepsilon)}{\delta\,\varepsilon} = 1 \quad \text{[vgl. Gleichung (12)]},$$

liefern also kein Extrem.

Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$1.\ a + b + r = K.$$
$$2.\ ab\,(a + 2r) = K.$$
$$3.\ b\,(a + r)^2 = K.$$
$$4.\ r^2\,(a + b + r) = K.$$

Durch partielle Differentiation und Nullsetzung erhalten wir im ersten Fall:

$$3\,\delta^2 + 4\,\delta - 2\,\varepsilon - 2 = 0,$$
$$2\,\varepsilon = \delta + 1.$$

Daraus $\delta^2 + \delta - 1 = 0$ und $\delta = 0{,}618$, $\varepsilon = 0{,}809$. Im zweiten Fall:

$$7\,\delta^2 + 4\,\delta\varepsilon + 8\,\delta - 2\,\varepsilon - 2 = 0,$$
$$2\,\varepsilon = \delta + 1.$$

Daraus $3\,\delta^2 + 3\,\delta - 1 = 0$ und $\delta = 0{,}264$, $\varepsilon = 0{,}632$. Im dritten Fall:

$$(\delta + \varepsilon + 1)\,(4\,\delta^2 + 2\,\delta - 6) + 3\,\delta\,(\delta^2 + 3\,\delta + 2) = 0,$$
$$2\,\varepsilon = \delta + 1.$$

Daraus $\delta^3 + 2\,\delta^2 - 1 = 0$ und $\delta = 0{,}618$, $\varepsilon = 0{,}809$. Im vierten Fall:

$$5\,\delta^2 + 4\,\delta - 6\,\varepsilon - 6 = 0,$$
$$2\,\varepsilon = 3\,(\delta + 1).$$

Daraus $\delta^2 - \delta - 3 = 0$ und $\delta = 2{,}30$, $\varepsilon = 4{,}95$.

Die Ansätze 1. und 3. führen auf denselben Kern, während 2. und 4. erheblich abweichende Verhältnisse liefern. Die Beziehung $2\,\varepsilon = \delta + 1$ ist den drei ersten gemeinsam. Im übrigen herrscht noch insofern Übereinstimmung, als stets ε größer als δ ist. Hierin drückt sich der im Anfang aufgestellte Satz 4 aus.

Wir werden im folgenden für jedes Wertepaar von δ, ε eine Drossel vollständig durchrechnen und diese drei einander gegenüberstellen. Dazu müssen wir zunächst die Windungszahl n aus den bisher bekannten Größen ableiten.

3. Die Wicklung.

Aus $R = R_0$ und (5, 2) folgt $n = \dfrac{q\,R_0}{U\,\varrho}$. Nach (6) ist $q = \dfrac{\pi^2 r^2}{4\,n\,\iota}$, worin ι den „Isolationsfaktor" q'/q darstellt. Dies eingesetzt führt auf

$$n = \frac{\pi r}{2}\sqrt{\frac{R_0}{U\,\varrho\,\iota}}. \tag{13}$$

Damit ist die Drosselspule vollständig definiert.

4. Vergleich der ermittelten Drosseln.

Ein solcher kann naturgemäß nur unter willkürlichen Gesichtspunkten erfolgen. Es gibt keine in *jeder* Beziehung „günstigste" Drossel. Die durchgeführten Beispiele dürften zeigen, daß die Mannigfaltigkeit der in *irgendeiner* Hinsicht optimalen Drosselspulen sogar sehr groß ist. In der Praxis jedoch wird die Entscheidung, welche Drossel für einen bestimmten Zweck die vorteilhafteste ist, im allgemeinen leicht zu treffen sein.

Zum Vergleich wollen wir davon ausgehen, daß allen Eisenkernen ein Gesamtdurchmesser von $2(a + r) = 33^1/_3$ cm gemeinsam sei. Trotz der Willkürlichkeit dieser Festsetzung leistet sie vollkommen das, was der Vergleich bezweckt, nämlich die Aufzeigung der charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Spulen. Weiterhin seien die Werte $R_0 = 10$ Ohm, $\iota = 1{,}4$, $\varrho = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm · cm und $\mu = 100$ zugrundegelegt. Aus den vorhin ermittelten Verhältnissen und den Gleichungen (5, 1), (6), (8) und (13) erhalten wir die in nachstehender Übersicht zusammengestellten Zahlen. Als 5. ist noch eine weitere, nicht aus Zusatzgleichungen hervorgegangene Drossel angegeben, die ebenfalls den Vergleichsbedingungen genügt und durch Setzung von $\delta = \varepsilon = 1$ erhalten wurde. Fig. 8 zeigt sämtliche Spulen im Schnitt[1]).

Ansatz	1, 3	2	4	5
r (cm)	10,30	13,18	5,05	8,33
a (cm)	6,37	3,48	11,62	8,33
b (cm)	8,33	8,33	25,00	8,33
U (cm)	50,0	50,0	83,3	50,0
U_{gemessen}	47,5	48	81	47,5
n	4700	6000	1780	3800
q (mm²)	4,0	5,1	2,5	3,2
L (Hy)	17,3	14.0	17,0	16,0

Wir bemerken nun folgendes:

Während bei 1, 3 und 5 ein angemessenes Verhältnis zwischen Kern und Wicklung besteht, stellen 2 und 4 einander entgegengesetzte Ent-

[1]) An Hand dieser Abbildung können wir jetzt eine Prüfung der Gleichung (8, 3) vornehmen. Durch einfaches Ausmessen der äußeren Wicklungsbegrenzung findet man $U_{\max}$, während $U_{\min}$ durch den Kern bestimmt ist. Als Mittelwerte ergeben sich die in der Übersicht unter U_{gemessen} eingetragenen Zahlen. Wir sehen, daß der in (8, 3) angesetzte Faktor 2 von r etwas zu hoch liegt, jedoch ist die 2 bis 5% betragende Abweichung der U-Werte im Rahmen der gestellten Aufgabe noch angängig. Sie wird sich in einem gegenüber der Rechnung um den gleichen Prozentsatz kleinerem R, also größerem L/R auswirken. Man bedenke überdies, daß das arithmetische Mittel hier nur eine Annäherung für den wahren mittleren Umfang darstellen dürfte.

artungsformen dar. Bei 2 überwiegt die Wicklung bei weitem, wogegen sie in 4 gegen den Kern vollständig zurücktritt. Dies entspricht genau den Zusatzbedingungen, die bei 2 das Kernvolumen, bei 4 den Wicklungsraum festhielten. Infolgedessen nimmt der nicht betroffene Teil übermäßige Dimensionen an.

Zwischen den Spulen 1, 3, 2 und 5 besteht eine gewisse Verwandtschaft, da sie außer in dem vorgeschriebenen Kerndurchmesser auch in b und U übereinstimmen. Dies ist durch die gemeinsame Beziehung $2\,\varepsilon = \delta + 1$ bedingt, die auch für 5 erfüllt ist[1]).

Die Werte der Selbstinduktion L liegen nahe beieinander.

Die beiden letzten Punkte können wir noch zu einer etwas tiefer gehenden Feststellung ausnutzen. Betrachten wir die Gesamtheit aller Kerne mit gleichem Durchmesser und der Eigenschaft $2\,\varepsilon = \delta + 1$, so wird in dieser für ein bestimmtes δ ein Maximum von L/R auftreten, und zwar wird dieses δ sicher zwischen 0,264 (Kern 2) und 1 (Kern 5) liegen. Man rechnet nun leicht aus[2]), daß das Maximum bei 0,618 liegt, also durch die Drossel 1, 3 verkörpert wird. Diese nimmt somit eine gewisse Vorzugsstellung ein.

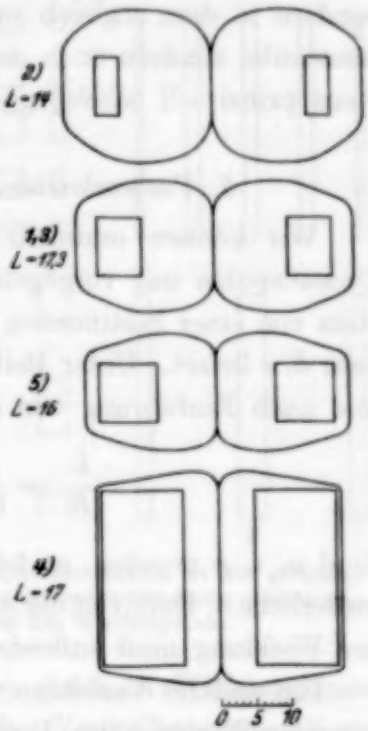


Fig. 8. Vier Drosselspulen mit verschiedenem δ und ε, aber gleichem Kerndurchmesser.

Für die praktische Verwendung fällt Kern 4 wegen seines übertriebenen Gewichtes aus, 2 wegen der viel zu kostspieligen Wicklung. Also bleibt nur die Wahl zwischen 1, 3 und 5. Vom physikalischen Standpunkt ist 1, 3 vorzuziehen, während 5 bei nahezu gleicher Selbstinduktion eine beträchtliche Kupfererspamis bietet. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Prinzipien muß dem Einzelfall vorbehalten bleiben. Wir sehen vor allem, daß das durch 1, 3 verkörperte Maximum verhältnismäßig „flach" ist, daß also eine Abweichung vom optimalen δ-Wert, immer $2\,\varepsilon = \delta + 1$ vorausgesetzt, keinen erheblichen L-Verlust bringt.

Die Werte der Drossel 1, 3 ergeben in Gleichung (4) eingesetzt $V\sqrt{C} = 0{,}21$. Nehmen wir einmal C zu 10^{-9} F an, so erhalten wir einen

[1]) Jedoch stellt 5 einen Verstoß gegen Satz 4 dar. — [2]) Man führe $2\,\varepsilon = \delta + 1$ und die Nebenbedingung $r\,(\delta + 1) = K$ in Gleichung (11) ein und differenziere.

Verstärkungsfaktor von 6600, was eine erhebliche Steigerung gegenüber den in der Versuchsanordnung benutzten Werten bedeuten würde. Der Hauptwert unserer Rechnung besteht jedoch nicht in diesem Ergebnis, sondern in dem sogleich zu führenden Nachweis, daß nicht nur die Zeitkonstante, sondern auch der Verstärkungsfaktor einer Drosselspule wenigstens prinzipiell *beliebig* groß gemacht werden kann.

5. *Vorgeschriebene L/R-Werte, Einfluß der Kapazität.*

Wir können nunmehr eine einfache Methode zur Berechnung von Drosselspulen mit vorgegebenen Konstanten angeben. Dazu müssen wir stets von einer bestimmten Zusatzbedingung ausgehen, die uns ein Wertepaar δ, ε liefert. Unter Beibehaltung der früher fortgelassenen Konstanten und nach Einführung von δ und ε lautet die Gleichung (8a)

$$\frac{L}{R} = \frac{\mu \pi}{8 \iota \varrho} \cdot \frac{\delta \varepsilon r^2}{(\delta + 2)(\delta + \varepsilon + 1)}.$$

Sind μ, ι, ϱ gegeben, so folgt hieraus zu jedem gewünschten L/R das erforderliche r. Damit ist der gesuchte Kern bereits gewonnen. Zur Berechnung der Wicklung muß außerdem L oder R selbst bekannt sein.

Ein anderes Verfahren würde darin bestehen, daß wir mit bestimmten δ- und ε-Werten einen Probekern ansetzen, dessen Zeitkonstante mit der verlangten vergleichen und ihn dann geometrisch ähnlich vergrößern. Schon früher hatten wir festgestellt, daß bei linearer Vergrößerung aufs p-fache die Zeitkonstante den p^2-fachen Wert annimmt. Die Wirkung der Vergrößerung kann auch dahin formuliert werden, daß der Ausdruck $V \sqrt{C}$ vermöge Gleichung (4) *p-mal* so groß wird. Über das Verhalten von V selbst können wir daraus noch keinen Schluß ziehen, solange das Verhältnis der beiden Kapazitäten nicht bekannt ist. Dies kann aber mit guter Annäherung ermittelt werden.

Man wird selbstverständlich die Spulenkapazität durch Unterteilung und geeignete Anordnung der Wicklung so klein wie möglich machen. Jedoch wird es nicht gelingen, sie bei einer vorgegebenen Drossel unter einen bestimmten kleinsten Betrag herabzudrücken. Dieser Mindestwert C_0 sei der weiteren Betrachtung zugrunde gelegt. Vergrößert man Kern und Wicklung um den Faktor p, so wächst die Drahtoberfläche auf den p^2-fachen Wert, während sich alle Abstände ver-p-fachen. Die Kapazität nimmt hierbei linear mit p zu (man denke an den Plattenkondensator!). Um wieder auf den alten Widerstand zu kommen, müssen n und q verändert werden. Bei diesem zweiten Schritt bleibt C_0 in erster Näherung konstant. Fig. 9a

zeigt die Querschnitte zweier Drahtbündel von verschiedenem n und q, aber gleichem ι und Gesamtquerschnitt. In Fig. 9b sind beide Bündel in grober Schematisierung zu Plattenkondensatoren vereinfacht. Die Windungen einer Vertikalspalte mögen unmittelbar nacheinander vom Strom durchflossen werden, so daß ihre Zusammenfassung zu einer Fläche näherungsweise zulässig ist. Man überzeugt sich leicht, daß C unverändert geblieben ist. Diese Betrachtung gilt natürlich nur für das Innere der Wicklung. Wir müssen also voraussetzen, daß die Zahl der Randwindungen der Spule gegen die Gesamtzahl verschwindend klein ist. Das wird bei unseren Drosseln stets erfüllt sein.

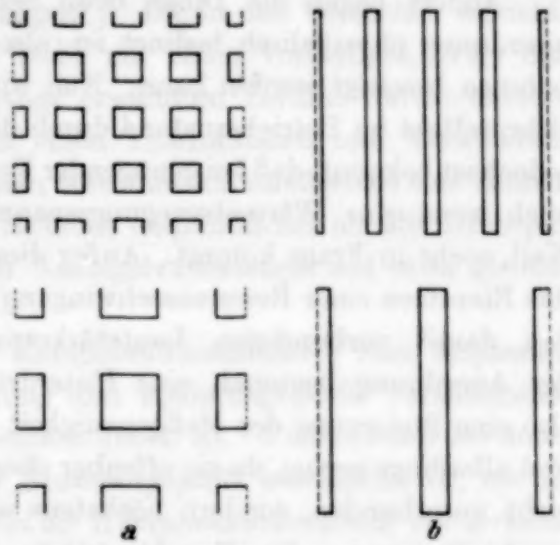


Fig. 9. Die Spulenkapazität ist bei gleichem Wicklungsraum in erster Näherung unabhängig von der Windungszahl.

Zusammenfassend ergibt sich, daß C_0 bei gleichem Wicklungsraum von der Windungszahl unabhängig ist, jedoch bei Vergrößerung des Kerns linear zunimmt. Auf die Gleichung (4) angewendet bedeutet dies:

Bei geometrisch ähnlicher Vergrößerung einer Drossel und abermaliger Widerstandsanpassung wächst der Verstärkungsfaktor proportional der Wurzel aus den Lineardimensionen. Er kann also beliebig gesteigert werden.

III. Abschnitt: Auswertung.

1. Möglichkeiten der Empfindlichkeitssteigerung.

a) Entstörung. Der nächste Schritt zur Verbesserung der Methode wäre naturgemäß die Beseitigung aller noch irgendwie vermeidbaren Störeinflüsse. Vor allem käme der Einbau in einen Thermostaten in Frage, der die noch vorhandenen Temperaturschwankungen beseitigen würde. Die dadurch erreichte Empfindlichkeitssteigerung würde mindestens eine halbe Zehnerpotenz betragen.

Die wichtigsten Störungen sind in I, 2d aufgezählt worden. Ihre Beseitigung ergab sich im allgemeinen ohne weiteres aus der Ursache. Beim Übergang zu höheren Empfindlichkeiten würden sich vermutlich einzelne von ihnen wieder einstellen, jedoch kann ihre Unterdrückung auf dem

eingeschlagenen Wege, nur mit erhöhtem Aufwand an technischen Mitteln, als sicher möglich gelten. Eine physikalische Grenze der Entstörung ist bei den dort beschriebenen Erscheinungen nirgends erkennbar.

Anders liegen die Dinge beim Schroteffekt, da er durch die Meßanordnung physikalisch bedingt ist, also nicht durch rein technische Maßnahmen beseitigt werden kann. Nun wird zwar nach v. Orban[1]) u. a. der Schroteffekt im Betriebszustand durch die Raumladung stark herabgesetzt, jedoch ist bekannt, daß bei genügender Verstärkung jeder Verstärker rauscht, auch wenn eine Wärmebewegungsspannung, z. B. beim Gitterwiderstand Null, nicht in Frage kommt. Außer diesem Rauschen bewirkte der Effekt das Einsetzen einer Resonanzschwingung beim Öffnen des Schalters. Durch den damit verbundenen Lautstärkesprung wurde die Empfindlichkeit der Anordnung begrenzt, eine Unterdrückung dieser Schwingung würde also eine Steigerung der Meßgenauigkeit bedeuten. Die Aussichten hierfür sind allerdings gering, da sie offenbar ebenfalls physikalisch bedingt ist, also nicht unterbunden, sondern höchstens abgeschwächt werden kann.

b) Steigerung der Knacklautstärke bei konstanter Spannung. Diese kann auf zweierlei Weise erreicht werden: Erhöhung des Verstärkungsgrades des Verstärkers oder Verwendung einer Drossel mit größerem V. Der erste Weg bietet keinerlei Schwierigkeiten, hat jedoch nur Sinn, solange der Störspiegel unterhalb der Hörschwelle liegt. Oberhalb dieser Grenze ist nicht mehr die Knacklautstärke selbst, sondern ihr Verhältnis zum Störspiegel für die Empfindlichkeit maßgebend. Dieses bleibt aber bei gesteigerter Verstärkung konstant. Dagegen ist von der Verwendung besonders konstruierter Drosselspulen, wie sie im II. Abschnitt berechnet wurden, eine ganz erhebliche Empfindlichkeitssteigerung zu erwarten. Dort wurde gezeigt, daß zu jedem $R = R_0$ eine Drossel mit beliebig hohem Verstärkungsfaktor gebaut werden kann. Als Beispiel war eine Spule angegeben, deren V-Wert von etwa 6600 beträchtlich über dem in der Versuchsanordnung benutzten Verstärkungsfaktor 1080 liegt. Allerdings werden hierbei die Abmessungen unbequem groß. Außerdem besteht die Gefahr, daß sich die früher beschriebenen *langsamen magnetischen Störungen* verstärkt bemerkbar machen, da die Kompensation durch die Ringform nur dann vollkommen ist, wenn die Störfelder beide Ringhälften homogen durchsetzen. Das ist bei sehr großen Spulen vielleicht nicht mehr der Fall. Immerhin ist es sicher möglich, auf diesem Wege Empfindlichkeiten zu erreichen, wie sie bisher nur mit Nadelgalvanometern erzielt wurden.

---

[1]) F. v. Orban, ZS. f. techn. Phys. **14**, 138, 1933.

2. Vergleich mit der Leistungsfähigkeit gebräuchlicher Instrumente.

Die Brauchbarkeit einer Meßvorrichtung für kleine Spannungen ist im wesentlichen durch drei Faktoren bestimmt: Empfindlichkeit, Einstelldauer und Abhängigkeit von Störungen[1]). Die in den Versuchen erreichte Meßgenauigkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ Volt stellt nur einen vorläufigen Wert dar. Sie ist geringer als die des eingangs erwähnten Zernike-Galvanometers, läßt sich jedoch durch Einbau in einen Thermostaten und Verwendung besonders konstruierter Drosselspulen bestimmt um mindestens eine Zehnerpotenz steigern. Damit wäre die Methode empfindlicher als alle Drehspulgalvanometer und stände mit den Nadelgalvanometern auf etwa gleicher Stufe.

Es ist zweckmäßig, bei der Kompensationsmethode eine Anpassung der Widerstände von Meßanordnung und Spannungsquelle vorzunehmen, wie sie bei den Galvanometern ebenfalls üblich ist. *Während aber bei diesen die Anpassung bei kleinem R_0 der Spannungsquelle unerläßlich ist, um das Kriechen zu vermeiden, kann man bei der Kompensationsmethode mit derselben Anordnung bei jedem R_0 Messungen vornehmen.*

Ein weiterer Vorteil der Methode ist die vollkommene Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen Erschütterungen. Die Vermeidung thermischer Unregelmäßigkeiten ist zwar etwas umständlicher, sie bleibt jedoch in jedem Fall eine rein technische Angelegenheit. Über die Abhängigkeit von Magnetfeldstörungen bei gesteigerter Empfindlichkeit läßt sich zurzeit noch nichts sagen. Man darf jedoch vermuten, daß die praktische Meßgrenze des Kompensationsverfahrens bei immer weiter gesteigerten Drosseldimensionen durch diese Schwankungen bedingt ist. Hier wie bei den Nadelgalvanometern wäre es also die gleiche Störerscheinung, die der Empfindlichkeitssteigerung endlich eine Grenze setzt.

Die beschriebene Untersuchung wurde im Universitätsinstitut für angewandte Physik durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. G. Möller möchte ich an dieser Stelle für die Anregung und dauernde Förderung der Arbeit meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Ferner sei Herrn Dr. Rheydt, Osnabrück, für die Überlassung von Drahtmaterial gedankt.

Hamburg, im Juni 1934.

[1]) Zur Vermeidung von Irrtümern sei der Unterschied zwischen „Meßgenauigkeit" und „Empfindlichkeit" präzisiert. Meßgenauigkeit oder Meßgrenze ist die kleinste nachweisbare Änderung einer Größe, Empfindlichkeit dagegen die Änderung dieser Größe pro Einheit des Ausschlags. Bei einem ruhig stehenden Spiegelgalvanometer kann man bequem $^1/_5$ mm abschätzen, die Meßgrenze liegt also bei einem fünfmal kleineren Wert als die Empfindlichkeit.

Zur Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen.

Von **W. Lotmar** in Bern.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1934.)

Potentialansätze mit drei Konstanten erlauben die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation zu berücksichtigen, d. h. die dritte Ableitung im Minimum den empirischen Werten anzupassen. Potentialkurven, die nach einem solchen Ansatz berechnet sind, schmiegen sich den wirklichen von Rydberg näherungsweise ermittelten besser an als der Morsesche Ansatz.

Als Potentialansatz für zweiatomige Moleküle wurde bisher meist derjenige von Morse[1]) benutzt:

$$V(r) = D\,(1 - e^{-a\,(r - r_e)})^2 \quad *) \tag{1}$$

Für dieses Potential zeigte Morse, daß die ψ-Funktionen eine geschlossene Form annehmen und daß die zugehörigen Schwingungsterme:

$$E_v = -D + h\,\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\,\omega_e^2}{4\,D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{1a}$$

quadratisch abnehmend gegen die Dissoziationsarbeit D konvergieren, wie dies bei vielen Molekülen mehr oder weniger der Fall ist.

Der Morsesche Ansatz enthält außer dem Gleichgewichtsabstand r_e zwei Parameter D und a. Man kann also mit ihm z. B. die Grundfrequenz ω_e (d. h. die zweite Ableitung im Minimum) und D richtig wiedergeben. Dadurch sind dann aber die Anharmonizität $\omega_e x_e$ und die dritte Ableitung im Minimum V_e''', also die Asymmetrie der Kurve, festgelegt. Die letztere ist erfahrungsgemäß bei Morse meist zu groß[2]), die Kurve bleibt für $r > r_e$ unterhalb der wirklichen.

Die Brauchbarkeit des Morseschen Ansatzes beruhte hauptsächlich darauf, daß er die empirischen Schwingungsquanten ziemlich gut wieder-

---

[1]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — *) Es wird im folgenden die international vereinbarte Bezeichnungsweise verwendet; der Index e bezieht sich also auf das Kurvenminimum. Nur bei D werden wir ihn der Einfachheit halber weglassen; unter D ist also im folgenden stets D_e verstanden. — [2]) Ein Vergleich der dritten Ableitung mit den wirklichen Werten wird z. B. von C. L. Pekeris gegeben (Phys. Rev. **45**, 98, 1934). Er bestimmt aber die Konstante a so, daß ω_e und $\omega_e x_e$ richtig wiedergegeben werden; dadurch wird zwar eine ziemlich gute Übereinstimmung in V_e''' erreicht, dafür aber dann D schlecht dargestellt. Beim Zeichnen der Kurven wird man jedoch auf richtiges D nicht verzichten können.

gab. Nun haben aber Davidson[1]) und Pöschl und Teller[2]) gezeigt, daß bei gegebenen Energieniveaus noch eine große Mannigfaltigkeit von Kurven möglich ist. Durch Anpassung an die Erfahrung kann diese Vieldeutigkeit in sinngemäßer Weise eingeschränkt werden. Aus dem Vergleich der empirischen Bandenformel mit den Energiewerten des allgemeinen Potenzreihenansatzes[3])

$$V = k\,\xi^2(1 + a\,\xi + b\,\xi^2 + \cdots), \quad \xi = \frac{r - r_e}{r_e}, \quad k = \frac{h^2\,\omega_e^2}{4\,B_e} \tag{2}$$

ergibt sich nun, daß für den Wert von $V_e''' = 6\,ka$ der Koeffizient des Wechselwirkungsgliedes von Schwingung und Rotation, d. h. die Größe α maßgebend ist.

$$\left(\alpha \text{ ist definiert durch } B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad B_v = \frac{h^2}{8\,\pi^2\,I_v}\right). \tag{3}$$

Das ist anschaulich klar, denn die Asymmetrie der Kurve rührt ja vom Zunehmen des mittleren Kernabstandes mit wachsender Schwingungsquantenzahl her; diese Abhängigkeit wird aber nach (3) durch α bestimmt, da I_v das über eine Schwingungsperiode gemittelte Trägheitsmoment $\mu\overline{r^2}$ bedeutet.

Nach dem Gesagten kann man also erwarten, daß bei Verwendung eines dreiparametrigen Potentialansatzes, dessen Energieniveaus denen von Morse ähnlich oder gleich sind, die wirklichen Verhältnisse besser wiedergegeben werden als durch die Morsesche Funktion (1). Im Prinzip sind hierzu dreikonstantige rationale Ausdrücke der Art (2) verwendbar. Sie geben die Verhältnisse in der Nähe des Minimums gut wieder, streben aber bei wachsendem Argument nicht einem Grenzwert zu. Dies kann dagegen erreicht werden durch Verwendung geschlossener, aus e-Funktionen aufgebauter Ausdrücke von der Art des Morseschen.

Geeignete Potentialfunktionen, für welche die Schrödinger-Gleichung in geschlossener Form lösbar ist, sind von Rosen und Morse[4]) und Pöschl und Teller[5]) angegeben worden. Die erste schreiben wir

$$V\left(\frac{r}{d}\right) = A\,\mathfrak{Tg}\left(\frac{r}{d}\right) - C\,\mathfrak{Sel}^2\left(\frac{r}{d}\right) \tag{4}$$

---

[1]) P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 459, 1932. — [2]) G. Pöschl u. E. Teller, ZS. f. Phys. **83**, 143, 1933. Berichtigung dazu: P. M. Davidson, ebenda **87**, 364, 1934. — [3]) E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926. — [4]) N. Rosen u. P. M. Morse, Phys. Rev. **42**, 210, 1932. — [5]) G. Pöschl u. E. Teller, l. c. Auch eine von M. F. Manning u. N. Rosen vorgeschlagene Funktion (Phys. Rev. **44**, 953, 1933) wäre verwendbar.

und die zweite

$$V\left(\frac{r}{d}\right) = M\,\mathfrak{Cof}^2\left(\frac{r}{d}\right) - N\,\mathfrak{Sef}^2\left(\frac{r}{d}\right). \tag{5}$$

Die drei Kurvenkonstanten bestimmen sich aus den Bedingungen

$$D = V_\infty - V_e. \tag{6}$$

$$2\pi\omega_e = \sqrt{\frac{V_e''}{\mu}} \tag{7}$$

$$\frac{\alpha}{B_e} + \frac{6\,B_e}{\omega_e} = \sqrt{2\,B_e}\,\frac{V_e''''}{(V_e'')^{3/2}}\,^{1}). \tag{8}$$

Mit der Abkürzung

$$\delta = \frac{3\,\omega_e\,(B_e)^{3/2}}{\alpha\,\omega_e + 6\,B_e^2}$$

errechnet sich daraus für (4)

$$A = -\frac{D^{3/2}\,(2\,\delta - \sqrt{D})}{2\,(\delta - \sqrt{D})^2},$$

$$C = \frac{D}{4}\left(\frac{2\,\delta - \sqrt{D}}{\delta - \sqrt{D}}\right)^2,$$

$$d = \frac{2\,\delta\sqrt{B_e}\,A}{\omega_e C}\,r_e,$$

$$\mathfrak{Tg}\left(\frac{r_e}{d}\right) = -\frac{A}{2\,C}.$$

und für (5)

$$M = \frac{D\,(\sqrt{D} - \sqrt{D - \delta^2})^2}{4\,(D - \delta^2)}$$

$$N = \frac{D\,(\sqrt{D} + \sqrt{D - \delta^2})^2}{4\,(D - \delta^2)}$$

$$d = \frac{4\sqrt{B_e D}}{\omega_e}\,r_e$$

$$\mathfrak{Tg}\left(\frac{r_e}{d}\right) = \sqrt[4]{\frac{M}{N}}.$$

Die Energiewerte sind für (4)

$$-E_v = \frac{1}{4}\left[\sqrt{4\,C + g^2} - g\,(2\,v + 1)\right]^2 + \frac{A^2}{\left[\sqrt{4\,C + g^2} - g\,(2\,v + 1)\right]^2}, \quad g = \frac{\omega_e C}{2\,\delta\,A} \tag{9}$$

und für (5) praktisch dieselben wie (1a).

---

[1]) P. M. Davidson, ZS. f. Phys. **87**, 364, 1934.

Für den Anwendungsbereich der beiden Ansätze ergeben sich wegen $|\operatorname{Tg} x| < 1$ die Bedingungen: (4) ist anwendbar, wenn $\frac{\sqrt{D}}{\delta} < 1$, (5) für $\frac{\sqrt{D}}{\delta} > 1$. Nun ist für den Morseschen Ansatz (1) $|V_e'''| = 6\,a^3 D$ mit $a = \pi\,\omega_e \sqrt{2\,\mu/D}$, und damit wird unter Mitverwendung von (7) das Verhältnis

$$\frac{V_e''' \text{ aus (8)}}{V_e''' \text{ nach Morse}} = \frac{\sqrt{D}}{\delta};$$

mit anderen Worten: die Morsesche Kurve hat dann die richtige Asymmetrie, wenn $\frac{\sqrt{D}}{\delta} = 1$. Aus dem angegebenen Geltungsbereich für (4) und (5) ist also zugleich ersichtlich, daß (4) immer symmetrischer und (5) unsymmetrischer als die Morse-Kurve ist, welche in dieser Beziehung als Grenzfall beider Ansätze erscheint und auch durch Grenzübergang aus ihnen erhalten werden kann (siehe Pöschl und Teller, l. c.).

Wie schon anfangs erwähnt, ist die Morse-Kurve in den meisten Fällen zu unsymmetrisch. Es wird also hauptsächlich der Ansatz (4) Verwendung

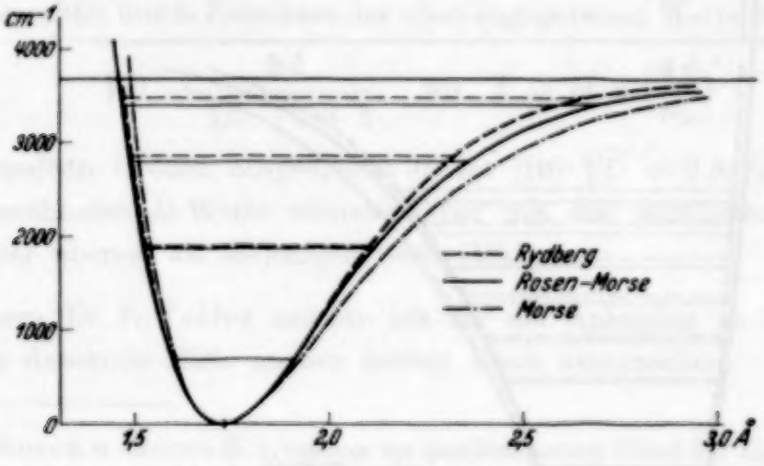


Fig. 1. HgH X.

finden können. In einzelnen Fällen wird aber auch (5) benötigt, z. B. für den Grundzustand von H_2.

Die neuen Kurven können mit der Erfahrung verglichen werden. R. Rydberg[1]) hat nämlich für einige Molekülzustände die Potentialkurven mit Hilfe eines graphisch-numerischen Verfahrens berechnet, indem

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932; **80**, 514, 1933.

er eine Bedingung der älteren Quantentheorie für das Wirkungsintegral zugrunde legte. Die Figg. 1 bis 3 zeigen den Vergleich seiner Kurven mit

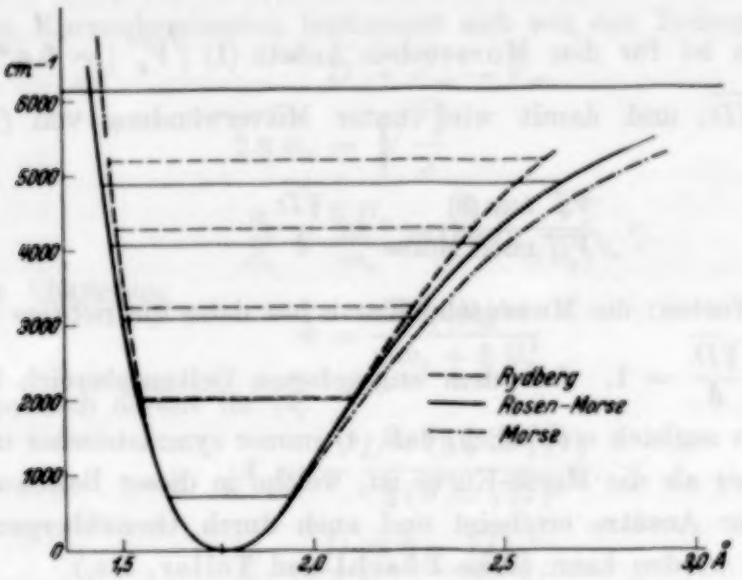


Fig. 2. CdH X.

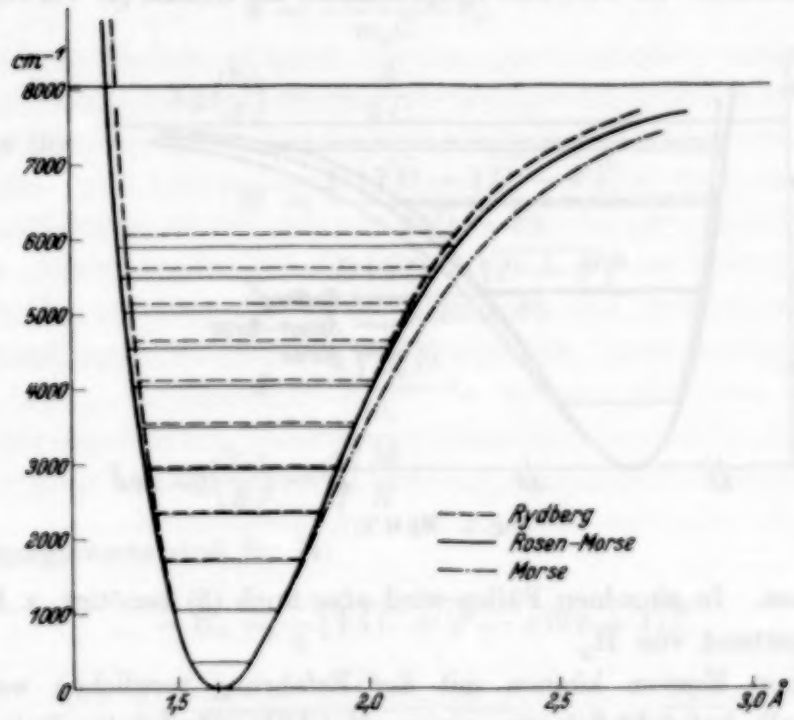


Fig. 3. O_2 B.

Ansatz (4) für die Grundzustände von HgH und CdH und den *B*-Zustand von O_2. Es ist außerdem noch die Morsesche Kurve (1) angedeutet und

neben den empirischen Schwingungsquanten sind die nach (9) berechneten Niveaus eingetragen. Die erreichte Annäherung erscheint merklich besser als die durch Ansatz (1).

Die Kurve für den Grundzustand von H_2, für welchen Rydberg die Rechnung auch durchgeführt hat, soll hier nicht wiedergegeben werden, da sie praktisch mit der Morseschen zusammenfällt, die bei Rydberg eingezeichnet ist (größte Abweichung 0,015 Å). Es war übrigens zu erwarten, daß sich hier die Kurve nach (5) nur wenig von (1) unterscheiden würde, weil $\sqrt{D}/\delta$ nur wenig größer als 1 ist.

D-Berechnung. Ein Vergleich der empirischen Termformel mit (1a) ergibt die bekannte Beziehung

$$D = \frac{\omega_e^2}{4\,\omega_e\,x_e}. \tag{10}$$

Eine ähnliche Beziehung erhält man, wenn man (9) nach $(v+\frac{1}{2})$ entwickelt und den Faktor des quadratischen Gliedes mit $\omega_e x_e$ gleichsetzt. Die Entwicklung lautet:

$$E_v = V_e + h\,\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - g^2\left(1+\frac{3\,A^2}{4\,C^2}\right)\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

und man erhält durch Einsetzen der oben angegebenen Werte für A, C und g

$$\sqrt{D} = \frac{2\,\delta}{\sqrt{\beta-3}+1}, \quad \text{wo} \quad \beta = \omega_e\,x_e\left(\frac{4\,\delta}{\omega_e}\right)^2. \tag{11}$$

[In denselben Größen ausgedrückt lautet (10) $\sqrt{D} = 2\,\delta/\sqrt{\beta}$]. Die nach (11) berechneten D-Werte stimmen aber mit den wirklichen meist noch schlechter überein als diejenigen nach (10)[1]).

Herrn Dr. E. Teller möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde Hilfe meinen besten Dank aussprechen.

---

[1]) Rosen u. Morse (l. c.) geben im quadratischen Glied der E_v-Entwicklung einen unrichtigen Zahlenfaktor an. Merkwürdigerweise ergibt aber die daraus abgeleitete Beziehung

$$\sqrt{D} = \frac{2\,\delta}{\sqrt{\beta-1{,}5}+1}$$

D-Werte, die wesentlich besser als nach (11) und merklich besser als nach (10) sind. Diese Beziehung könnte also vielleicht zur Abschätzung unbekannter Dissoziationsarbeiten herangezogen werden; sie hat aber als rein empirisch zu gelten.

Über das ultraviolette Bandenspektrum des Magnesiumhydrids und Magnesiumdeutrids.

Von **Arnold Guntsch** in Stockholm.

(Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Die 0—1- und 1—2-Banden des $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Übergangs des Magnesiumhydrids sowie auch die 0—0-, 1—1- und 0—1-Banden des entsprechenden Übergangs des Magnesiumdeutrids wurden analysiert. Eine dem Hydrid entsprechende Prädissoziation trat auch bei dem Deutrid ein, aber in diesem Falle bei einem niedrigeren Energiewert, vom Boden der Potentialkurve aus gerechnet. Eine der früher gefundenen Bande bei λ 2348 entsprechende Deutridbande wurde besprochen.

Während meiner jetzigen laufenden Untersuchungen über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids habe ich auch gelegentlich eine Untersuchung über den ultravioletten Teil des Bandenspektrums des Magnesiumdeutrids ausgeführt. In Zusammenhang damit wurde eine neue Messung der ultravioletten Magnesiumhydridbanden vorgenommen.

Bei dieser Aufnahme diente als Lichtquelle die von mir früher verwendete Entladungsröhre aus Quarz[1]), die ein sehr intensives Spektrum lieferte. Ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Deuterium, in welchem mehr als die Hälfte des Gemisches aus Deuterium bestand, wurde in die Röhre eingeführt. Der Druck betrug während der Aufnahme durchschnittlich 6 mm Hg. Die Belichtungszeit war 5 Stunden. Die Aufnahme wurde in der ersten Ordnung der großen Konkavgitteraufstellung des hiesigen Instituts (Dispersion 1,95 Å/mm) ausgeführt.

Auf den Platten waren sowohl das Spektrum des Magnesiumhydrids als auch das des Magnesiumdeutrids vorhanden, wobei diese beiden Spektren etwa dieselbe Intensität hatten. Mit Hilfe früher ausgeführter Aufnahmen vom Magnesiumhydrid war es leicht, die diesem Spektrum zugehörenden Linien auszusondern.

In dem Bandensystem des $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Übergangs des Magnesiumhydrids konnten die 0—0-, 1—1-, 1—0- und 1—2-Banden identifiziert werden. Die 0—0- und 1—1-Banden sind schon von Pearse[2]) analysiert worden. Wegen der von mir verwendeten größeren Dispersion und auch auf Grund der Vollständigkeit sind jedoch hier die gemessenen Frequenzen mitgenommen. In Tabelle 1 ist die 0—0-Bande angegeben.

---

[1]) A. Guntsch, ZS. f. Phys. **87**, 312, 1934. — [2]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1929.

Tabelle 1. MgH. $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$. 0—0.

K	$P(K)$	$Q(K)$	$R(K)$	K	$P(K)$	$Q(K)$	$R(K)$
			41 260,66	13		41 301,51	
1			262,14	14		311,19	
2	41 212,25	41 237,87	275,31	15		322,80	
	214,07	239,45		16		334,83	
3	201,74	240,83	289,59	17		347,21	
	204,52			18		360,58	
4	194,72	243,38	304,79	19		374,67	
5	186,72	246,87	320,58	20		389,57	
6	178,97	250,95	337,09	21		405,39	
7	172,10	256,33	354,22	22		422,00	
8	166,49	262,14	372,56	23		439,42	
9	161,28	268,75	389,57	24		456,90	
10	156,96	275,31		25		476,14	
11	152,42	283,79		26		495,68	
12		292,34		27		516,00	

Da ja wie bekannt für den K-Wert 10 in dieser Bande Prädissoziation eintritt, welche bewirkt, daß die Bande für höhere K-Werte nur aus einem Q-Zweig besteht, ist zu erwarten, daß Banden mit höheren Anfangsniveaus, in diesem Falle die 1—1- und 1—2-Banden, nur aus Q-Zweigen bestehen. Es zeigte sich auch, daß dies der Fall war. In der 0—1-Bande, wo ein kurzer P-Zweig und ein kurzer R-Zweig zu erwarten wären, konnten jedoch diese Zweige wegen ihrer scheinbar schwachen Intensität nicht gefunden werden. Aufnahmen in einem kleineren, lichtstärkeren Spektrographen zeigten ebenfalls keine Spuren dieser Zweige. Die Einordnung und Numerierung dieser aus einem einzigen Zweig bestehenden Banden ist nach der von Jenkins und McKellar[1]) angegebenen Methode ausgeführt. Die erhaltene Numerierung ist in Tabelle 2 wiederzufinden. Die von Pearse angegebene 1—0-Bande konnte auch bei den obengenannten Aufnahmen in einem kleineren Spektrographen nicht entdeckt werden.

In dem Spektrum des Magnesiumdeutrids konnten die 0—0-, 1—1- und 0—1-Banden analysiert werden. Die 0—0-Bande, die in Tabelle 3 wiederzufinden ist, besteht aus je einem P-, Q- und R-Zweig. Auch in dieser Bande konnte eine dem Magnesiumhydrid ähnliche Prädissoziation gefunden werden. Diese Prädissoziation tritt jedoch bei dem Deutrid für $K = 13$ ein. Unter der Voraussetzung, daß Hydrid und Deutrid den niedrigsten Teil der Potentialkurve gemeinsam haben, ist es leicht zu berechnen, bei welchem Energiewert, vom Boden der Potentialschale aus gerechnet,

[1]) F. A. Jenkins u. A. McKellar, Phys. Rev. **42**, 473, 1932.

Tabelle 2. MgH. $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$.

K	0—1 $Q(K)$	1—2 $Q(K)$	1—1 $Q(K)$	K	0—1 $Q(K)$	1—2 $Q(K)$	1—1 $Q(K)$
1	39 803,54	40 064,21	41 430,15	12	39 888,98		41 501,42
2	806,14	067,61	432,41	13	903,42		513,41
3	810,85	070,47	435,45	14	918,54		526,26
4	815,29	076,22	439,42	15	934,93		539,94
5	820,76	082,76	444,13	16	952,47		554,48
6	826,92	091,83	449,85	17	970,94		570,27
7	834,61	101,07	456,90	18	991,23		586,71
8	843,42	111,79	463,72	19	40 011,91		604,28
9	852,94	124,22	471,79	20			622,81
10	864,17	136,92	480,57	21			641,14
11	875,95	151,42	490,69				

die Prädissoziation des Hydrids und die des Deutrids eintritt. Bei dieser Rechnung findet man, daß die beiden für Hydrid und Deutrid erhaltenen Energiewerte sich um einen Betrag von etwa 300 Frequenzeinheiten unterscheiden, indem die Prädissoziation des Hydrids bei dem höheren Energiewert eintritt. Dieser Unterschied dürfte hauptsächlich dem Unterschied in dem resultierenden Potential der Rotation und der Kernschwingung für $K = 10$ und $K = 13$ des störenden Terms der beiden Isotopmoleküle zugeschrieben werden. Ein kleinerer Teil, in der Größe von etwa 30 Frequenzeinheiten, kann auch auf der vom Unterschied des Rydberg-Termes für Wasserstoff und Deuterium herrührenden Verschiebung der Dissoziationsgrenze des Wasserstoffatoms im Verhältnis zu derjenigen des Deuteriumatoms beruhen.

Tabelle 3. MgD. $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$. 0—0.

K	$P(K)$	$Q(K)$	$R(K)$	K	$P(K)$	$Q(K)$	$R(K)$
4	41 189,62	41 215,28	41 246,87	12	41 169,16	41 244,69	41 330,56
5	186,72	217,33	256,33	13		249,88	343,87
6	181,76	220,03	265,19	14		256,33	356,24
7	178,97	223,04	275,31	15		262,91	
8	175,96	226,51	284,89	16		269,79	
9	173,47	230,34	295,41	17		277,18	
10	170,23	234,93	306,33	18		284,89	
11	169,16	239,45	317,29	19		293,24	

Die Numerierung der übrigen Banden des Deutrids geschah auch nach der obengenannten Methode und ist in Tabelle 4 zu finden. Diese Methode gibt außer der Numerierung auch die Differenz der Kernschwingungsniveaus zwischen den Anfangs- oder Endzuständen, die nicht in den beiden für die Numerierung verwendeten Banden gemeinsam sind. Ebenfalls

Tabelle 4. MgD. $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$.

K	0–1 $Q(K)$	1–1 $Q(K)$	K	0–1 $Q(K)$	1–1 $Q(K)$
5	40 176,86	41 347,21	13	40 225,24	41 370,44
6	181,28	349,74	14	233,50	374,67
7	185,89	352,03	15	242,91	379,63
8	190,80	354,22	16	252,48	
9	196,60	356,24	17	262,53	389,57
10	202,84	360,58	18	273,38	393,56
11	209,57	362,91	19	285,30	398,12
12	216,99	366,62	20	297,67	

kann auch der Unterschied der B-Werte bestimmt werden. Ist folglich ein B-Wert des Systems zuverläßlich bekannt, so können die übrigen B-Werte des Systems mit einem gewissen Grad von Genauigkeit bestimmt werden. Für das Magnesiumhydrid ist der B-Wert für den $^2\Sigma$-Zustand $v = 0$ aus Messungen von Watson und Rudnick[1]) bekannt, und folglich können die anderen B-Werte des Systems angegeben werden. Der B-Wert des $^2\Pi^*$- oder $^2\Sigma$-Zustandes des Deutrids kann auf Grund der Kürze der P- und R-Zweige in der 0—0-Bande nicht besonders genau berechnet werden. Die B-Werte sind in Tabelle 6 und die Differenzen der Kernschwingungsniveaus in Tabelle 5 mitgeteilt.

Tabelle 5. Differenz der Kernschwingungsniveaus.

		0–1	1–2			0–1	1–2
MgH	v'	1626,2		MgD	v'	1175,5	
	v''	1432,0	1367,5		v''	1042,2	

Tabelle 6. B-Werte.

		0	1	2
MgH	v'	6,088	6,000	
	v''	5,737	5,552	5,333
MgD	v'	3,18	3,02	
	v''	2,98	2,88	

Bei meinen früheren Aufnahmen erschien bei λ 2348 eine einsame Linienserie. Auch auf dieser Aufnahme erschienen diese Linien, und außerdem bei λ 2360 eine andere Linienfolge. Da sonst in diesem Gebiet keine dem $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Übergange angehörenden Linien vorgefunden werden konnten,

[1]) W. W. Watson u. P. Rudnick, Phys. Rev. **29**, 413, 1927.

Tabelle 7.

K	MgH λ 2348 $Q(K)$	MgD λ 2360 $Q(K)$	K	MgH λ 2348 $Q(K)$	MgD λ 2360 $(Q\,K)$
6	42 579,62		12	42 620,76	42 381,12
7	585,42	42 364,11	13	630,12	385,72
8	590,22	366,91	14	639,74	390,46
9	596,88	370,56	15	650,36	395,26
10	603,96	373,68	16	661,37	400,35
11	611,34	377,47	17	672,77	405,24

wäre anzunehmen, daß die Bande λ 2360 die der Bande λ 2348 entsprechende Deutridbande sei, obzwar sich die Nullagen dieser Banden mit etwa 200 Frequenzeinheiten unterscheiden, während der Unterschied der entsprechenden Nullagen des $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Überganges nur etwa 20 Frequenzeinheiten ist. Unter der Annahme, daß die Bande λ 2348 den $^2\Sigma$-Zustand als Endzustand hat, kann man die Linien nach der früher erwähnten Methode numerieren, wobei die obengenannten Messungen von Watson und Rudnick über den $^2\Sigma$-Zustand als Ausgangspunkt dienten. Bei dieser Berechnung erhält man als B-Wert 6,44. Wenn in derselben Weise die Linienfolge bei λ 2360 numeriert wird, wobei angenommen ist, daß diese Bande denselben Endzustand wie die 0—0-Bande des $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Überganges des Magnesiumdeutrids hätte, wird in diesem Falle als B-Wert 3,34 erhalten. Diese erhaltenen Numerierungen sind in Tabelle 7 enthalten. Wenn nun bei einer groben Annäherung der B_e-Wert mit dem B_v-Wert für $v = 0$ vertauscht wird, kann der Wert von ϱ^2 berechnet werden. Für den $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Übergang wird in dieser Weise $\varrho^2 = 0{,}522$ und für den hier besprochenen höher gelegenen Übergang $\varrho^2 = 0{,}52$ erhalten, während theoretisch $\varrho^2 = 0{,}5204$ ist. Inwiefern diese Übereinstimmung die oben gemachte Annahme berechtigt, darüber werden vielleicht meine jetzigen Untersuchungen, die sich über das innerhalb anderer Gebiete gelegene Spektrum des Magnesiumhydrids und -deutrids erstrecken, einen Aufschluß geben.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof E. Hulthén für sein stetes freundliches Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Trennschärfe von Zählanordnungen.

Von **Helmut Volz** in Tübingen.

(Eingegangen am 7. Januar 1935.)

Bei Messungen mit Zählrohren sind die registrierten Teilchenzahlen für die beschränkte Trennschärfe und den damit verbundenen Ausfall an Teilchen zu korrigieren. Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, die Trennzeit in wenigen Minuten mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Aus einer beigegebenen Tabelle können die zugehörigen Korrektionen entnommen werden.

1. Die Bedeutung der Trennschärfe.

Bei Zählungen statistisch verteilter Impulse, z. B. der Teilchen, die in einem Zählrohr auftreten, macht sich häufig die unzureichende Trennschärfe der Registriervorrichtung störend bemerkbar. Diese bringt es mit sich, daß ein Teilchen, das auf das ihm vorhergehende in einem Zeitabstand folgt, der kleiner ist als die sogenannte Trennzeit τ, nicht registriert wird. Da auch bei geringen Teilchenzahlen pro Minute eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Auftreten rasch aufeinanderfolgender Teilchen besteht, ist die von dem Registrierinstrument — z. B. einem mechanischen Zählwerk — angegebene Teilchenzahl stets kleiner als die wahre Teilchenzahl. Es soll im folgenden gezeigt werden, wie die Trennzeit τ für eine Zählanordnung experimentell bestimmt und damit die abgelesene Teilchenzahl korrigiert werden kann.

2. Der Zusammenhang zwischen der wahren und der registrierten Teilchenzahl.

Ein Teilchen wird dann registriert, wenn das vorhergehende Zeitintervall größer als die Trennzeit τ ist. Bezeichnet man mit N_0 die wahre mittlere Teilchenzahl in der Zeiteinheit, so ist N_0 gleichzeitig die Zahl der Intervalle in dieser Zeit. Unter diesen sind, wie aus statistischen Betrachtungen folgt, $N_0 e^{-N_0\tau}$-Intervalle größer als τ. Ebensogroß ist die Zahl der registrierten Teilchen, denn jedes auf ein Intervall größer als τ folgende Teilchen wird registriert. Bedeutet daher N die registrierte Teilchenzahl pro Zeiteinheit, so gilt die Beziehung

$$N = N_0 e^{-N_0\tau}. \tag{1}$$

Bei dauernder Steigerung der wahren Teilchenzahl N_0 wächst N zunächst an, um dann nach Erreichen eines Maximalwertes wieder abzusinken.

3. Methoden zur Bestimmung der Trennzeit τ.

a) Durch Vergleich zweier Strahlenquellen, z. B. zweier radioaktiver Präparate P_1 und P_2, deren wahres Stärkeverhältnis $1:\alpha$ ($\alpha = 5$ bis 10) bekannt ist. Die in der Zeiteinheit registrierten Teilchenzahlen seien N_1 und N_2. Ist N_1 klein gegen N_2, so kann man N_1 in erster Näherung als wahre Teilchenzahl ansehen und damit die wahre Zahl für N_2, nämlich $\alpha \cdot N_1$, berechnen. Nach (1) gilt dann $N_2 = \alpha N_1 \cdot e^{-\alpha \cdot N_1 \tau}$ und somit

$$\tau = \frac{1}{\alpha N_1} \ln \frac{\alpha N_1}{N_2}. \tag{2}$$

Für dieses τ entnimmt man der Tabelle 2 die zu N_1 gehörige Korrektion und berechnet mit dem so verbesserten N_1-Wert die Trennzeit τ von neuem.

b) Aus dem Maximalwert der pro Minute registrierten Teilchenzahl N läßt sich nach (1) sehr einfach τ bestimmen. Für die Lage dieses Maximalwertes ergibt sich aus $\mathrm{d}N/\mathrm{d}N_0 = 0$ der Wert $N_0 = 1/\tau$. Für dieses N_0 folgt aus (1) $N_{max} = 1/e \cdot \tau$ und damit

$$\tau = \frac{1}{e \cdot N_{max}} \text{ Minuten.} \tag{3}$$

Zur Bestimmung von τ nähert man der Zählanordnung eine Strahlenquelle so weit, daß die registrierte Teilchenzahl ihr Maximum erreicht, was sich z. B. bei einem mechanischen Zählwerk nach dem Gehör leicht feststellen läßt und berechnet τ nach (3). Es sei noch hervorgehoben, daß dieses Verfahren außerordentlich bequem ist; in wenigen Minuten kann mit einem beliebigen Präparat, dessen Stärke nicht gemessen zu werden braucht, die Trennzeit mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent bestimmt werden. In Tabelle 1 sind zu verschiedenen Werten der maximalen Teilchenzahl die entsprechenden Werte der Trennzeit τ angegeben.

Tabelle 1.

N_{max} pro Minute	500	1000	1500	2000	2500
Trennzeit in Sekunden	0,044	0,022	0,015	0,011	0,009

c) Beispiele für die Anwendung der beiden Methoden. Zur experimentellen Prüfung der Formeln (2) und (3) wurde eine Zählapparatur, bestehend aus einem Zählrohr, einem 4-Röhrenverstärker und einem elektromagnetischen Zählwerk, verwendet. Es standen zwei Standard-Radiumpräparate mit einem Ra-Gehalt von 0,0324 bzw. 0,136 mg zur Verfügung.

Ihr Stärkeverhältnis ist $\alpha = 4{,}195$. In gleichem Abstand vom Zählrohr ergaben sie bei Messung von je 10 Minuten Dauer die Gesamtzahlen 5140 bzw. 15525. Daraus folgen nach Abzug der Zahl, die ohne Präparat gefunden wurde, nämlich 44 ± 1 pro Minute, die Werte

$$N_1 = 470 \pm 7 \text{ Tl./Min.}$$
$$N_2 = 1509 \pm 13 \quad ,,$$

Mit einmaliger Korrektion von N_1 erhält man damit nach (2)

$$\tau = 0{,}0098 \pm 0{,}0004 \text{ sec.}$$

Die so erreichte Genauigkeit entspricht etwa der Konstanz der Apparatur für längere Zeit und genügt für Korrektionen vollständig.

Nach der zweiten Methode ergab sich für die maximale Teilchenzahl, die das Zählwerk registrierte, 2180 in der Minute. Dabei waren die minutlichen Schwankungen dieses Wertes, wie es sein muß, außerordentlich gering, so daß er ohne weiteres auf $\pm 1\%$ bestimmt werden konnte. Es ergibt sich damit nach (3)

$$\tau = 0{,}0101 \pm 0{,}0001 \text{ sec},$$

also innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wert wie oben.

Tabelle 2. Korrektionstafel.

Registrierte Zahl N pro Minute	Trennzeit in Sekunden							
	0,001	0,002	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,05
50	0,04	0,08	0,4	0,7	0,9	1,3	1,7	2,2
100	0,17	0,34	1.7	2,6	3,5	5,4	7,4	9,6
150	0,37	0,74	3,9	6,0	8,2	13	18	23
200	0,67	1,35	7,1	11	15	24	34	45
250	1,04	2,1	11,1	17	24	39	57	79
300	1,50	3,0	16	25	36	59	89	129
350	2,04	4,1	22	35	50	85	133	208
400	2,7	5,4	30	48	67	119	195	—
450	3,4	6,8	38	62	88	161	285	—
500	4,2	8,4	48	78	114	215	430	—
550	5,0	10,1	59	96	143	284	—	—
600	6,0	12,0	71	118	178	380	—	—
650	7,1	14,1	85	143	218	516	—	—
700	8,2	16,4	100	170	266	—	—	—
750	9,4	18,8	117	202	322	—	—	—
800	10,7	21,4	135	238	389	—	—	—

Die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse wurde anläßlich einer eingehenderen Untersuchung durch zahlreiche weitere Messungen bestätigt.

4. Korrektionen.

In Tabelle 2 sind unter Benutzung von (1) die Korrektionen verzeichnet, die zu einer registrierten Teilchenzahl N in der Minute für verschiedene Trennzeiten τ addiert werden müssen, um die wahre Teilchenzahl zu erhalten. Näherungsweise läßt sich die wahre Zahl N_0 für kleine Werte von $N \cdot \tau$ berechnen nach der Formel

$$N_0 = N\left(1 + N\tau + \tfrac{3}{2}(N\tau)^2\right).$$

Die vorliegende Notiz entstand im Anschluß an eine Arbeit über die Registriergeschwindigkeit von Zählwerken, die im physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt wurde. Herrn Prof. Dr. H. Geiger möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse herzlich danken. Für manche wertvollen Ratschläge bin ich Herrn Dr. Haxel zu Dank verpflichtet.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1934.

Die verschiedenen Strahlenarten im Gesamtbild der kosmischen Ultrastrahlung.

Von **H. Geiger** und **Erwin Fünfer** in Tübingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1934.)

In dieser Arbeit wird der Versuch gemacht, die verschiedenen Strahlenarten, welche im Gefolge der kosmischen Ultrastrahlung auftreten, in ein einfaches System einzuordnen. Dabei wird von den Vorstellungen und Resultaten Gebrauch gemacht, die neuerdings insbesondere von Bethe und Heitler über die Absorption energiereicher Photonen und Elektronen entwickelt worden sind. Alle wesentlichen Ergebnisse mit Zählrohren und Wilsonkammer fügen sich in dieses Schema ein. Einige strittige Punkte werden durch neue Versuche geklärt.

1. Die Rossische Koinzidenzkurve. Wir nehmen zum Ausgangspunkt unserer Darlegungen die Rossische Koinzidenzkurve, weil sie die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung besonders deutlich hervortreten läßt und in gewissen Grenzen auch quantitative Folgerungen erlaubt. Rossi[1]) hat bekanntlich zuerst gezeigt, daß drei im Dreieck aufgestellte Zählrohre (Fig. 1) Koinzidenzen zeigen, die nur verstanden werden können, wenn man annimmt, daß die kosmische Strahlung in Materie Sekundärstrahlen (Elektronen) in merklicher Anzahl auslöst. Von besonderer Bedeutung für weitere Diskussion ist die Kurve, welche die Zahl der Dreifachkoinzidenzen in Abhängigkeit von der über den Zählrohren befindlichen Bleischicht wiedergibt. Diese von verschiedenen Forschern[2]) übereinstimmend ermittelte Kurve zeigt einen raschen Anstieg bis zu einer Bleidicke von etwa 1,5 cm und anschließend einen Abfall, der merklich rascher erfolgt, als der Absorbierbarkeit der primären Ultrastrahlung entspricht.

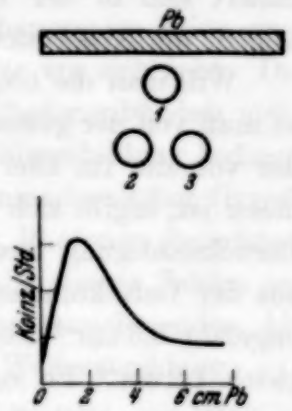


Fig. 1. Sekundärstrahlkurve nach Rossi.

Die Deutung, welche dieser Kurve bisher stets gegeben wurde, geht dahin, daß die kosmische Primärstrahlung in der Luft eine Wellenstrahlung erzeugt, die dann ihrerseits beim Durchgang durch das Blei Elektronen

[1]) B. Rossi, Phys. ZS. **33**, 304, 1932; ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [2]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933; C. W. Gilbert, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 559, 1934; Th. H. Johnson, Phys. Rev. **45**, 569, 1934; über die abweichenden Resultate von J. H. Sawyer jr., Phys. Rev. **44**, 241, 1933; vgl. die Bemerkung in Ziff. 6.

auslöst, die wesentlich weniger durchdringend sind als diese Wellenstrahlung. Der erste Anstieg der Kurve ist dann der mit der Bleidicke wachsenden Elektronenzahl zuzuschreiben, während der spätere Abfall der Kurve als Absorption der Wellenstrahlung zu verstehen ist. Darüberhinaus haben verschiedene Forscher den Versuch gemacht, den Verlauf der Kurve in folgender Weise quantitativ zu fassen: Die aus einer Bleischicht der Dicke x austretende Zahl N von Elektronen wird näherungsweise dargestellt durch die Gleichung:

$$N = C \frac{\nu}{\mu - \nu} (e^{-\nu x} - e^{-\mu x}),$$

in der μ den Absorptionskoeffizienten der Elektronen und ν den der erregenden Wellenstrahlung bedeuten[1]). Dabei wird also angenommen, daß nicht nur die Wellenstrahlung nach einem Exponentialgesetz absorbiert wird, sondern ebenso auch die Elektronenstrahlung. Dies ist insofern berechtigt, als die ausgelösten Elektronen sowohl in bezug auf ihre Richtung wie in bezug auf ihre Energie inhomogen sein werden. In solchen Fällen nähert sich in der Tat, wie die Erfahrungen auf radioaktivem Gebiete zeigen, die Absorptionskurve stark einer Exponentialkurve.

Will man die obige Gleichung dem experimentellen Befund anpassen, so muß von der gemessenen Kurve zunächst der Effekt abgezogen werden, der von der im Blei entstandenen Wellenstrahlung herrührt. Wie groß dieser ist, ergibt sich aus Messungen bei sehr dicken Bleischichten. Unter Berücksichtigung dieser etwas unsicheren Korrektur ergibt sich für die aus der Luft kommende Wellenstrahlung der Absorptionskoeffizient ν zu ungefähr 0,5 cm^{-1} Pb, während für die Elektronenstrahlung μ angenähert gleich 1,2 cm^{-1} Pb zu setzen ist[2]). Diesem Absorptionskoeffizienten entspricht eine mittlere Elektronenreichweite von $1/\mu = 0{,}8$ cm Pb.

Gegen die obige Deutung der Koinzidenzkurve wird man vor allem einwenden, daß nach den Erfahrungen mit den γ-Strahlen radioaktiver Stoffe eine Wellenstrahlung mit dem Absorptionskoeffizienten 0,5 cm^{-1} Pb unmöglich Elektronen von mittlerer Reichweite 0,8 cm Pb auslösen kann. Über diese Schwierigkeit kommt man auch dann nicht hinweg, wenn man die in Ziff. 2 besprochenen neuen Zusammenhänge zwischen Quantenenergie und Absorptionskoeffizient heranzieht. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich, wenn man gewisse experimentelle Einzelheiten (Ziff. 6), die

[1]) Vgl. hierzu die oben zitierten Arbeiten von Fünfer, Gilbert und Sawyer. — [2]) Für die Wellenstrahlung wird vielfach ein kleinerer Wert angegeben. Es rührt dies daher, daß die obige Korrektur nicht berücksichtigt wurde.

bei der Durchmessung der Koinzidenzkurve zutage getreten sind, zu deuten sucht. So bleibt insbesondere unverständlich, warum die Koinzidenzzahl merklich ansteigt, wenn man *unter* die Zählrohre Bleiplatten bringt.

Bei dieser Sachlage erscheint es uns gerechtfertigt, den Gesamtkomplex der Sekundäreffekte von einem neuen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Wir schicken jedoch diesen Betrachtungen in Ziff. 2 eine kurze Darlegung über die Absorption energiereicher Photonen und Elektronen voraus, auf die wir uns späterhin mehrfach stützen werden.

2. Absorption energiereicher Photonen und Elektronen. Bei dem Studium der kosmischen Ultrastrahlung mit Hilfe der Wilsonschen Nebelkammer wurden erstmalig von Anderson[1]) positiv geladene Elektronen (Positronen) beobachtet. Bald nach dieser Entdeckung wurde von verschiedenen Seiten[2]) festgestellt, daß jede genügend durchdringende Wellenstrahlung beim Durchgang durch Materie Positronen erzeugt, und zwar in desto größerer Häufigkeit, je energiereicher die Wellenstrahlung ist. Besonders bemerkenswert war ferner die Beobachtung, daß mit der Entstehung eines Positrons immer die Entstehung eines Elektrons verkoppelt zu sein schien Man spricht von Zwillingsbildung, die nach heutiger Anschauung im Felde eines Atomkerns unter Vernichtung des auslösenden Quants vor sich geht Danach wird also die Absorption eines energiereichen Photonenbündels nicht nur durch Compton-Effekte, sondern auch durch Zwillingsbildung bedingt. Im einzelnen haben Bethe und Heitler[3]) auf wellenmechanischer Grundlage den Absorptionskoeffizienten für energiereiche Photonen berechnet. Wir beschränken uns in Tabelle 1 auf die Wiedergabe einiger Zahlen aus ihrer Arbeit. Sie zeigen das ungewohnte Bild eines zunehmenden Absorptionskoeffizienten für zunehmende Energie der Wellenstrahlung.

Tabelle 1. Absorption von Photonen hoher Energie in Blei nach Bethe und Heitler.

Energie in 10^6 e-Volt	5	10	20	50	100	300	1000
Absorptionskoeffizient in cm^{-1}	0,48	0,60	0,76	1,00	1,17	1,35	1,43

Wir gehen über zu der Absorption von Elektronen. Bei Elektronen kleiner und mittlerer Energie ist die Absorption bekanntlich durch Ionisation und Streuung bedingt. Bei Elektronen sehr hoher Energie liegen die Verhältnisse insofern wesentlich anders, als nach wellenmechanischen

[1]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491, 1933; Entdeckungsgeschichte: C. D. Anderson, Naturwissensch. **22**, 293, 1934. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 1105, 1581, 1885, 1933; L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 468, 1933. — [3]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934.

Untersuchungen von Heitler[1]), Sauter[2]) und von Bethe und Heitler (l. c.) die Absorption durch Ausstrahlungsprozesse (Bremsstrahlung) entscheidend beeinflußt wird. Dies führt dazu, daß in hohen Energiebereichen die Reichweite von Elektronen nur sehr langsam mit der Energie zunimmt. Durch die in Tabelle 2 eingetragenen Zahlen wird dies verdeutlicht[3]).

Tabelle 2. Mittlere Reichweiten energiereicher Elektronen in Blei nach Bethe und Heitler.

Energie in 10^6 e-Volt . .	5	10	20	50	100	300	1000
Reichweite in cm Pb . . .	0,33	0,54	0,81	1,23	1,68	2,25	2,88

3. Unstimmigkeiten bei der Deutung der Koinzidenzkurve. Wir haben bereits am Schluß von Ziff. 1 darauf hingewiesen, daß gegen die bisherige Deutung der Koinzidenzkurve schwerwiegende Bedenken vorgebracht werden können. Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Bedenken durch die in Ziff. 2 mitgeteilten neuen theoretischen Gesichtspunkte behoben werden können. Da das Auftreten von Elektronenzwillingen durch Wilson-Aufnahmen als gesichert gelten kann[4]), liegt es nahe, die Koinzidenzen den bei der Vernichtung eines Photons auftretenden Elektronenpaaren zuzuschreiben. Vergleicht man aber unter diesen Gesichtspunkten die gemessenen Absorptionskoeffizienten mit den von der Theorie geforderten Werten, so stößt man auf offensichtliche Widersprüche. Die aus der Koinzidenzkurve abgeleitete mittlere Reichweite von 0,8 cm Pb entspricht nämlich nach Tabelle 2 einer Elektronenenergie von $20 \cdot 10^6$ e-Volt. Da man aber annehmen muß, daß die Elektronen, welche die Zählrohrkoinzidenzen hervorrufen, identisch sind mit der überwiegenden Zahl von Elektronen, welche bei Wilson-Aufnahmen beobachtet werden, so sollte man den Schwerpunkt der Elektronenenergie um fast eine Zehnerpotenz höher erwarten[5]). Außerdem ist nach Tabelle 1 bei einer Elektronenenergie von $20 \cdot 10^6$ e-Volt für den Absorptionskoeffizienten der die Elektronen erzeugenden Wellenstrahlung ein Wert von mindestens 1,0 cm^{-1} Pb zu erwarten. Auch dieser Wert ist mit dem experimentellen Befund ($\nu \backsim 0{,}5$ cm^{-1} Pb) nicht zu vereinen.

[1]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **84**, 145, 1933. — [2]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **20**, 404, 1934. — [3]) Die Herren Bethe und Heitler sehen in Messungen von Anderson (Phys. Rev. **44**, 406, 1933) einen Widerspruch zu ihren eigenen Rechnungen. Demgegenüber sei auf eine neuere Notiz von Anderson und Neddermeyer (Phys. Rev. **46**, 325, 1934) hingewiesen. — [4]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933; C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934. — [5]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **80**, 559, 1933; **83**, 1, 1933; C. D. Anderson, Phys. Rev. **44**, 406, 1933.

4. Neue Deutung der Koinzidenzkurve. Wir gehen zunächst ebenfalls von der Annahme aus, daß die Koinzidenzen durch Elektronenpaare entstehen, weisen aber die gemessenen Absorptionskoeffizienten den Strahlungen in anderer Weise zu, als das bisher durchweg geschehen ist. Daß dies möglich und zulässig ist, ersieht man am besten aus der in Ziff. 1 mitgeteilten Gleichung, in der sich nur der vor der Klammer stehende Faktor ändert, wenn man μ und ν miteinander vertauscht. Wir bleiben also in Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn wir der Elektronenstrahlung den Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb und damit eine mittlere Reichweite $R = 2\,\mathrm{cm}$ Pb zuschreiben und im Gegensatz zu vorher die Wellenstrahlung mit $\nu = 1{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb als die stärker absorbierbare Strahlung ansehen. Damit ist also bei der Koinzidenzkurve der anfängliche rasche Anstieg jetzt in der Weise zu verstehen, daß die Wellenstrahlung, welche die Elektronen auslöst, schon in relativ geringen Schichtdicken völlig absorbiert wird, während der spätere langsame Abfall der Kurve durch das stärkere Durchdringungsvermögen der Elektronen bedingt ist.

Um die weitere Diskussoin mit genügender Kürze durchführen zu können, sollen für die verschiedenen Strahlungen, welche im Gefolge der primären Ultrastrahlung auftreten, kurze Bezeichnungen eingeführt werden. Es sei zunächst die Wellenstrahlung, welche die Elektronenzwillinge hervorbringt, als Strahlung B, die Elektronenstrahlung selbst als Strahlung C bezeichnet. Ein Schema aller hier neu eingeführten Bezeichnungen findet sich am Schluß dieser Arbeit.

Die Strahlung C besitzt somit nach Tabelle 2 bei einer Reichweite von 2 cm Pb eine Energie von rund $200 \cdot 10^6$ e-Volt, wobei natürlich die einzelnen Energiewerte in einem sehr weiten Bereich streuen werden. Wir sind aber damit jedenfalls nicht mehr in Widerspruch mit den Energiebestimmungen, wie sie in der Wilson-Kammer von verschiedenen Autoren durchgeführt wurden. Außerdem ergibt sich nunmehr nach Tabelle 1 bei einer Elektronenenergie von $200 \cdot 10^6$ e-Volt für die Auslösestrahlung B ein Absorptionskoeffizient von etwa 1,2 bis $1{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb, der mit dem experimentellen Befund sich deckt. Selbstverständlich ist die weitgehende Übereinstimmung als zufällig anzusehen, da der aus der experimentellen Kurve errechnete Absorptionskoeffizient mit einer Unsicherheit von 25% oder mehr belastet ist. Auch fehlt ja noch eine unabhängige Bestätigung der theoretischen Zusammenhänge, welche den Zahlen der Tabellen 1 und 2 zugrunde liegen. Es soll daher aus den bisherigen Betrachtungen im wesentlichen auch nur die Folgerung gezogen werden, daß Theorie und Experiment innerhalb der allerdings erheblichen Meßfehlergrenze durch

geeignete Zuweisung der Absorptionskoeffizienten miteinander in Einklang gebracht werden können. In den folgenden Ziffern bringen wir weitere Gesichtspunkte zur Stütze der hier entwickelten Anschauungen.

5. Natur der Strahlung B. Schon Rossi (l. c.) hat einen Versuch durchgeführt, um zu entscheiden, ob die Auslösung der Elektronen durch eine ionisierende oder nicht ionisierende Strahlung erfolgt. Dieser Versuch geht dahin, daß eine Bleiplatte, in der die *C*-Strahlung ausgelöst wird, zuerst dicht über, dann dicht unter dem Zählrohr 1 eingeschaltet wird (Fig. 2). Ist Strahlung *B* nicht ionisierend, so müßten die Dreifachkoinzidenzen verschwinden, wenn die Bleiplatte in die untere Lage gebracht wird; andernfalls sollte die Koinzidenzzahl praktisch unverändert bleiben. Der Versuch gab auch für die untere Lage der Bleiplatte noch eine erhebliche Zahl von Koinzidenzen, so daß eine klare Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nicht getroffen werden konnte. Neuerdings hat Johnson[1]) die Versuche wiederholt und aus ihnen den Schluß gezogen, daß die Strahlung *B* unmittelbar ionisiert.

Fig. 2. Nachweis der Natur der Strahlung *B*.

Bei der Bedeutung, die dieser Frage im Rahmen der vorliegenden Arbeit zukommt, schienen uns weitere Versuche unter möglichst scharfen geometrischen Bedingungen geboten. Wir haben den Abstand der beiden unteren Zählrohre von dem oberen gegenüber der Rossischen Anordnung mehr als verdoppelt, so daß die Versetzung der Bleiplatte die Strahlengeometrie wenig beeinflußte. Die Bleiplatte selbst hatte eine Dicke von 2 cm und entsprach in Breite und Länge den Zählrohrdimensionen. Man ersieht aus Tabelle 3, daß bei Stellung I, verglichen mit dem Leereffekt, rund acht zusätzliche Dreifachkoinzidenzen auftreten, die nur von Sekundäreffekten aus dem Blei herrühren können. Dagegen ist bei Stellung II der Zuwachs gegenüber dem Leereffekt klein und überschreitet nur wenig die Meßfehlergrenze.

Tabelle 3. Zahl der Dreifachkoinzidenzen bei Versuchsanordnung Fig. 2.

Anordnung	Gesamtzahl der beobachteten Koinzidenzen	Koinzidenzen pro Stunde
A Blei in Lage I	350	$14 \pm 0{,}8$
B Blei in Lage II	315	$7{,}5 \pm 0{,}6$
C Ohne Blei	204	$6{,}0 \pm 0{,}6$

Differenz A — C: 8 ± 1; Differenz B — C: $1{,}5 \pm 0{,}9$

[1]) Th. H. Johnson, Phys. Rev. **45**, 582, 1934.

Es mag zunächst zweifelhaft erscheinen, ob man bei der Differenzbildung berechtigt ist, die volle Zahl der im Leerversuch (Fall C) gefundenen Koinzidenzen abzuziehen, da ja im Falle A und B die Bleiplatte auch abschirmende Wirkung haben kann. Der Einwand erscheint uns nicht erheblich, da der Leereffekt nur unbedeutend herabgesetzt wurde, wenn die Bleiplatte dicht über Rohr 2 eingeschaltet wurde. Wir weisen auch noch darauf hin, daß wegen des in Ziff. 6 behandelten „scheinbaren Streueffekts" auch im Falle B noch eine über den Leerversuch hinausgehende Koinzidenzzahl erwartet werden kann. Es erscheint uns somit als gesichert, daß es sich bei der Strahlung *B* um eine nicht ionisierende Strahlung handelt. Da nach den Wilson-Aufnahmen Neutronen dafür nicht in Frage kommen, wird man die Strahlung als Wellenstrahlung ansprechen müssen.

6. Scheinbare Streuung der Sekundärelektronen. Wenn man mit einer Anordnung wie Fig. 1 die Dreifachkoinzidenzen abzählt, so zeigt sich ein Unterschied, je nach dem Material, das *unter* den Rohren liegt. Diese Tatsache wurde von Rossi[1]) und unabhängig von ihm auch von Fünfer[2]) festgestellt. Nach Messungen von Fünfer erhält man rund 20% mehr Koinzidenzen, wenn man unter die Zählrohre oder auch seitlich neben sie Bleiplatten packt. Der Effekt hängt von der Bleidicke ab und erreicht für eine 6 mm dicke Bleischicht seinen Maximalwert. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß dieser Maximalwert von der Dicke der *oberen* Bleischicht mitbestimmt wird. Das heißt also, daß Boden- und Seiteneffekt nicht unmittelbar von der Primärstrahlung ausgelöst werden, sondern auf dem Umweg über eine im oberen Blei erregte Strahlung.

Man kann nicht annehmen, daß es sich bei diesem Effekt um eine Streuung der *C*-Elektronen handelt, da nach Überlegungen von Heisenberg[3]) die Streuung so energiereicher Elektronen viel zu gering ist. Zur Deutung kann aber die Wellenstrahlung herangezogen werden, welche nach Ziff. 2 bei der Absorption der *C*-Elektronen entstehen muß. Diese Strahlung, welche als *D*-Strahlung bezeichnet sei, dürfte aus Quanten der Größenordnung 10^7 e-Volt bestehen und wird ihrerseits in Materie eine aus Photo- und Compton-Elektronen bestehende *E*-Strahlung auslösen (vgl. das Schema am Schluß der Arbeit). So kommt es, daß aus dem seitlichen und unteren Blei, in dem ja die von oben kommenden Elektronen abgebremst werden,

---

[1]) B. Rossi, Phys. ZS. **33**, 304, 1932. — [2]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933; siehe auch C. W. Gilbert, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 559, 1934. — [3]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

gestreute *D*-Quanten und *E*-Elektronen heraustreten und zu zusätzlichen Koinzidenzen führen. Gegen eine Rückstreuung der *D* + *E*-Strahlung wird man keine grundsätzlichen Bedenken erheben können, da ihre mittlere Energie ganz erheblich kleiner ist als die der *C*-Elektronen. Es sei in diesem Zusammenhang an die experimentellen Erfahrungen bei der Streuung der γ-Strahlen des Radiums erinnert.

Die hier gegebene Deutung für die Koinzidenzen, welche bei Einschaltung einer Bodenplatte zusätzlich auftreten, mahnt aber auch zur Vorsicht bei der Diskussion der Rossischen Kurve. Denn wenn durch die Strahlung aus der Bodenplatte eine so merkliche Erhöhung der Koinzidenzzahl eintreten kann, so wird auch manche von den Koinzidenzen, die in Ziff. 4 ausschließlich den *C*-Elektronen zugeschrieben wurden, ebenfalls auf die Mitwirkung der Strahlung *D* zurückzuführen sein. Die Rossische Koinzidenzkurve stellt somit jedenfalls ein recht kompliziertes Phänomen dar, das durch die einfachen in Ziff. 4 entwickelten Gedankengänge nur in gröbsten Zügen erfaßt worden sein kann.

Durch das Auftreten der Strahlungen *D* und *E* werden außer der „Rückstreuung" auch manche andere experimentelle Erfahrungen verständlich, für die es bisher eine befriedigende Erklärung nicht gab. Zunächst war es immer verwunderlich, daß der Verlauf der Rossischen Kurve und auch die Zahl der auftretenden Koinzidenzen in weiten Grenzen von der gegenseitigen Lage der Zählrohre unabhängig ist (vgl. Fig. 1). Die Erklärung hierfür gibt jetzt die *D*-Strahlung, durch die gleichzeitig mit jedem Zwillingspaar zusätzliche, diffus laufende Elektronen entstehen. Es besteht darum eine erhebliche Ansprechwahrscheinlichkeit für die Zählrohre auch dann, wenn nur eines oder selbst keines der Zwillingselektronen durch die Rohre hindurchgeht. In derselben Weise ist es auch zu verstehen, daß man nach Fünfer (l. c.) gleichzeitig mit Dreifachkoinzidenzen auch Vierfach- und Fünffachkoinzidenzen beobachten kann. Schließlich sei noch auf eine Arbeit von Held[1]) hingewiesen, der unter der Annahme, daß alle Dreifachkoinzidenzen von Doppelstrahlen aus der über den Zählrohren liegenden Bleischicht herrühren, den mittleren Winkel zwischen den beiden Strahlen bestimmte. Mit einer geometrisch gut definierten Anordnung fand er etwa 20^0. Dieser Winkel erscheint viel zu groß, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Doppelstrahlen Elektronenzwillinge hoher Energie sind. Man wird vielmehr in dem gefundenen Winkel

[1]) W. Held, noch nicht veröffentlicht.

von 20^0 eine Bestätigung für das Vorhandensein der *E*-Elektronen und ihren diffusen Lauf zu sehen haben.

Wir sehen eine weitere Stütze für die hier entwickelten Vorstellungen in der Koinzidenzkurve von Sawyer[1]). Seine Anordnung weicht von der sonst benutzten Versuchsgeometrie (Fig. 1) insofern erheblich ab, als er das Blei, in dem die Sekundärstrahlen entstehen, nicht über Zählrohr 1 sondern unter diesem anordnet. Nach dem hier gegebenen Strahlenschema kann aber unter diesen Bedingungen eine Koinzidenz überhaupt nur dann zustande kommen, wenn aus dem Blei ein *D*-Quant oder *E*-Elektron zurückgestreut wird und Rohr 1 zum Ansprechen bringt, während gleichzeitig die Rohre 2 und 3 von *C*- oder auch *E*-Elektronen durchsetzt werden. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht zunächst, daß Sawyer statt der sonst im Maximum der Kurve zu erwartenden rund 50 Koinzidenzen pro Stunde nur acht beobachtet. Außerdem sollte bei Sawyer das Maximum der Koinzidenzkurve wegen des entscheidenden Einflusses der weichen $D + E$-Strahlung auf die Entstehung der Koinzidenzen zu kleinen Bleidicken verschoben sein. In der Tat tritt diese Verschiebung auch deutlich heraus, indem das Maximum statt bei 1,5 cm schon bei 0,8 cm Pb beobachtet wird.

7. *Absorbierbarkeit energiereicher Elektronen in Abhängigkeit vom Absorbermaterial.* Verlieren Elektronen beim Durchgang durch Materie ihre Energie nur infolge von Ionisations- und Streuprozessen, so werden sie in masseäquivalenten Schichten verschiedenen Materials nahezu gleich stark absorbiert. Andererseits besteht nach Bethe und Heitler (l. c.) für solche Elektronen, die ihre Energie wesentlich durch Ausstrahlung verlieren, keine Massenäquivalenz, vielmehr sind für solche Elektronen leichte Elemente besonders stark durchlässig. So werden Elektronen von $100 \cdot 10^6$ e-Volt erst durch etwa 10 cm Aluminium so stark absorbiert wie durch 1 cm Blei. Bei Massenäquivalenz würden dagegen bereits 4,2 cm Aluminium 1 cm Blei entsprechen.

Wir erwarteten, daß sich durch Absorptionsmessungen an der *C*-Strahlung die starke Durchlässigkeit leichter Elemente für diese Strahlung nachweisen lassen müßte, und hofften so, die gegebene Deutung der Ultrastrahleffekte bekräftigen zu können. Zeiller, dem wir für Mitarbeit dankbar sind, hat zahlreiche Versuche in der Weise ausgeführt, daß er in einer Anordnung wie Fig. 1 Absorptionsschichten von Blei bzw. Aluminium über dem unteren Zählrohrpaar einschaltete und die Abnahme der Dreifach-

[1]) J. H. Sawyer jr., Phys. Rev. **44**. 241, 1933.

koinzidenzen bestimmte. Die stark variierten Versuche ließen aber systematische Abweichungen von der Massenproportionalität nicht erkennen[1]). Es mag sein, daß durch die Gegenwart der $D + E$-Strahlung der Charakter der Absorption der C-Strahlung allzu stark verwischt wird.

Nach dem negativen Ausgang dieser Versuche erhofften wir eine Entscheidung durch Aufnahme von Rossischen Koinzidenzkurven in verschiedenen Materialien. Hierbei ist besonders günstig, daß auch eine energiereiche Wellenstrahlung, in unserem Falle die B-Strahlung, nach Bethe und Heitler bezüglich ihrer Absorbierbarkeit ein gleichartiges Verhalten zeigt wie eine energiereiche Elektronenstrahlung, also von leichten Elementen besonders leicht durchgelassen wird. Rossi selbst vergleicht in seiner grundlegenden Arbeit bereits Blei mit Eisen und findet, daß das Maximum bei Eisen erst für größere Massen auftritt als bei Blei. Aus den Kurven von Fünfer kann eine solche Verschiebung nicht abgelesen werden.

Da zur Beurteilung der theoretischen Grundlagen dieser Arbeit (Ziff. 2) eine Entscheidung von großer Bedeutung war, haben wir mit einer der Fig. 1 ähnlichen Anordnung genaue Vergleichsmessungen für Blei und Eisen durchgeführt[2]). Es wurden immer masseäquivalente Schichten miteinander verglichen, wobei durch geeignete Aufteilung des Bleies dafür gesorgt war, daß die masseäquivalenten Schichten auch gleiches Volumen einnahmen. Das Ergebnis einer mehrwöchentlichen Registrierung ist in Fig. 3 dargestellt. Dabei sind die falschen Koinzidenzen in Höhe von neun pro Stunde bereits in Abzug gebracht; außerdem sind die mittleren Meßfehler durch vertikale Striche ersichtlich gemacht. Die deutliche Verschiebung des Maximums scheint uns zu beweisen, daß in der Tat Eisen für die $B + C$-Strahlung merklich durchlässiger ist als eine massenäquivalente Bleischicht. Bemerkenswert ist, daß für die primäre Ultrastrahlung nach den Messungen von Steinke und Tielsch[3]) die Absorbierbarkeit gerade den umgekehrten Gang mit der Dichte des Absorbers zeigt, indem nämlich Eisen stärker absorbiert als die äquivalente Bleischicht.

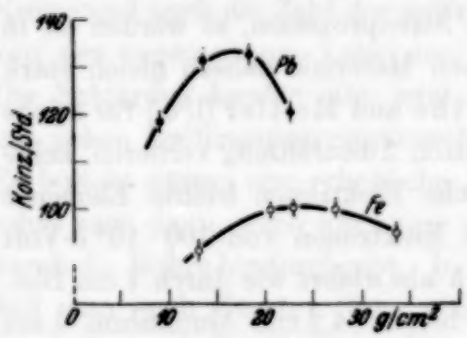


Fig. 3. Lage des Maximums der Koinzidenzkurve bei Blei und Eisen.

[1]) Die Versuche von Zeiller, welche den komplexen Charakter der Rossischen Koinzidenzkurve sehr deutlich hervortreten lassen, werden demnächst veröffentlicht. — [2]) Messungen an Aluminium konnten aus Materialmangel noch nicht durchgeführt werden. — [3]) E. G. Steinke u. H. Tielsch, ZS. f. Phys. **84**, 425, 1933.

8. *Die Primärstrahlen.* Während man früher die primäre Ultrastrahlung allgemein als Wellenstrahlung ansah, haben sich die Anschauungen seit Entdeckung des geomagnetischen Breiteneffekts durch Clay[1]) stark gewandelt. Es kann heute als experimentell gesichert gelten, daß zumindest ein Teil der primären Strahlung aus geladenen Teilchen besteht. So schließt Johnson[2]) aus seinen Messungen über den Ost—Westeffekt, daß in Meereshöhe 37% der vertikal einfallenden Strahlen positiv geladen sind; ebenso finden auch Kunze[3]) und Anderson[4]) auf Wilson-Aufnahmen unter den energiereichen Strahlen sehr viele mit positiver Ladung. Ob es sich dabei um Protonen oder um Positronen handelt, kann durch das Experiment nicht unmittelbar entschieden werden. Nach den Überlegungen von Bethe und Heitler (Ziff. 2) können aber als Primärstrahlen nur schwere Teilchen z. B. Protonen in Frage kommen, da nur diese die große Durchdringungsfähigkeit besitzen, die den Primärstrahlen offensichtlich zukommt. Die Bremsung durch Ausstrahlung ist nämlich dem Quadrat der Teilchenmasse umgekehrt proportional.

Die Absorption der Primärstrahlen wird in der Weise vor sich gehen, daß die Strahlen einerseits durch Ionisation allmählich an Energie verlieren, andererseits aber auch in Einzelprozessen (Kerntreffern) gelegentlich erhebliche Energiebeträge einbüßen. Dies wird durch das Auftreten der energiereichen B-Quanten nahegelegt. Die Häufigkeit solcher Einzelprozesse in Blei läßt sich überschlagen, wenn man mit einer Anordnung ähnlich Fig. 1 die Zahl der Zweifachkoinzidenzen —1—2— mit der Zahl der Dreifachkoinzidenzen —1—2—3— vergleicht. Dabei muß über dem Rohre 1 eine Bleischicht eingeschaltet werden, deren Dicke ausreicht, um die $B + C$-Strahlung aus Luft völlig zu absorbieren. Unter Berücksichtigung der Versuchsgeometrie findet man dann, daß von 100 Primärstrahlen, welche aus dem Blei unten austreten und zu einer Zweifachkoinzidenz Anlaß geben, rund zehn von Sekundärstrahlgruppen begleitet sind. Diese Strahlen kommen im Mittel aus einer Tiefe von 2,5 cm. Es folgt daraus, daß auf einem Wege von 1 cm in Blei unter 100 Primärteilchen im Mittel 4 Teilchen je ein B-Quant erzeugen. Auf Grund des mittleren Absorptionskoeffizienten[5]) der Primärstrahlung (0,005 cm^{-1} Pb) muß angenommen

[1]) Literatur bei E. G. Steinke, Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. **13**, 106, 1934. — [2]) Th. H. Johnson, Phys. Rev. **43**, 834, 1933; **45**, 758, 1934. — [3]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **80**, 559, 1933; **83**, 1, 1933; vgl. auch L. Alvarez u. A. H. Compton, Phys. Rev. **43**, 835, 1933. — [4]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **44**, 406, 1933. — [5]) E. G. Steinke u. H. Tielsch, ZS. f. Phys. **84**, 425, 1933.

werden, daß von diesen 4 Teilchen 0,5 vollständig aus dem Strahlenbündel ausscheiden.

Eine weitere Bemerkung ist zu den Koinzidenzen zu machen, welche nach Bothe und Kolhörster[1]) u. a. auch dann noch beobachtet werden, wenn dicke Bleischichten sich zwischen den Zählrohren befinden. Nach dem hier gegebenen Schema bleibt gar keine andere Möglichkeit, als sie den Primärstrahlen zuzuschreiben, die durch ihre ionisierende Wirkung die Zählrohre zum Ansprechen bringen. Anderson und Millikan[2]) vertreten andererseits die Ansicht, daß bei dicken Bleischichten die Koinzidenzen nicht durch einen einzelnen Strahl, sondern auf dem Umweg über Sekundäreffekte entstehen. Zur Begründung verweisen sie auf Wilson-Aufnahmen, die nach dem Blackettschen Verfahren durch Zählrohrkoinzidenzen ausgelöst waren, aber einen die beiden Zählrohre verbindenden Strahl nicht aufzeigten.

Diese Ansicht von Anderson und Millikan läßt sich mit dem hier entwickelten Strahlenschema nicht vereinigen, da weder die *B*-Strahlung noch eine der folgenden Strahlungen erhebliche Schichten von Materie zu durchsetzen vermögen. Versuche, die Schwegler[3]) im hiesigen Institut ausgeführt hat, widersprechen auch der Anschauung von Anderson und Millikan und sind in Übereinstimmung mit der hier vertretenen Theorie.

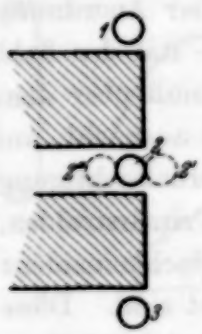


Fig. 4.
Zur Entstehung der Koinzidenzen durch dicke Bleischichten.

Schwegler hat mit der in Fig. 4 wiedergegebenen Anordnung Dreifachkoinzidenzen abgezählt, wenn das mittlere Rohr sich zunächst in Lage 2, dann in den Lagen 2′ bzw. 2″ befand. Dabei waren zwischen den Rohren zwei 10 cm starke Bleipanzer eingeschaltet. Während bei der Zählrohrlage —1—2—3— etwa 50 Koinzidenzen pro Stunde auftraten, sank diese Zahl für die Zählrohrlagen —1—2′—3— bzw. —1—2″—3— auf einen an der Meßfehlergrenze liegenden Wert von 1 bis 2 pro Stunde ab. Man wird daraus schließen, daß weitaus die größere Zahl der mit Anordnung Fig. 4 beobachteten Dreifachkoinzidenzen —1—2—3— durch einen einzigen ionisierenden Strahl ausgelöst sein mußten. Als solche ionisierenden Strahlen kommen nach dem hier gegebenen Schema nur die Primärstrahlen in Betracht.

---

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929; B. Rossi, ebenda **82**, 151, 1933. — [2]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934. — [3]) Diese Versuche werden demnächst veröffentlicht.

9. Zusammenfassung. Es ist hier auf Grund der von Bethe und Heitler errechneten Zusammenhänge zwischen Energie und Absorbierbarkeit extrem energiereicher Strahlen (Ziff. 2) der Versuch gemacht worden, die Erfahrungen über kosmische Strahlen, wie sie namentlich durch Zählrohrversuche gewonnen wurden, systematisch zu ordnen. Mehrere neue Versuche werden mitgeteilt als Stütze des angegebenen Schemas. Dieses Schema ist auch mit den aus Wilson-Aufnahmen gewonnenen Erfahrungen im Einklang. Unbeachtet blieben die Hoffmannschen Stöße und die sehr strahlenreichen Schauer, zu deren Deutung Zusatzannahmen erforderlich wären. Ihre Seltenheit läßt es als berechtigt erscheinen, sie zunächst außer Spiel zu lassen. Die hier angenommene und in der Arbeit begründete Strahlenfolge ist:

Strahlung A: Primärstrahlung; geladene Masseteilchen; Bremsung a) durch Ionisation, b) durch Kernstöße unter Emission der Quantenstrahlung B; in Blei etwa alle 25 cm ein Kernstoß; Strahlung A verantwortlich für die durch dicke Bleischichten beobachtbaren Koinzidenzen (Ziff. 8).

Strahlung B: Wellenstrahlung mit Quantenenergie von rund $300 \cdot 10^6$ e-Volt; Absorptionskoeffizient etwa $1{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb; verursacht zusammen mit Strahlung C die Übergangseffekte (Ziff. 4 u. 5).

Strahlung C: Elektronenzwillinge entstanden aus Strahlung B; mittlere Reichweite etwa 2 cm in Pb; identisch mit den energiereicheren Elektronen auf Wilson-Aufnahmen; verursacht zusammen mit Strahlung E die Dreifachkoinzidenzen der Rossischen Sekundärstrahlkurve (Ziff. 4).

Strahlung D: Wellenstrahlung mit breitem Energiebereich; Härte etwa wie bei Radium-γ-Strahlung; entstanden als Bremsstrahlung aus Strahlung C; erzeugt zusammen mit Strahlung E die scheinbare Rückstreuung von Elektronen (Ziff. 6).

Strahlung E: Photo- und Compton-Elektronen entstanden bei Absorption der Strahlung D; identisch mit den weichen Elektronenstrahlen auf Wilson-Aufnahmen (Ziff. 6).

Tübingen, Physikalisches Institut, Dezember 1934.

Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld.

Md. Sharf Alam in Patna (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1934.)

Einleitung. Eine vollständige Untersuchung der Widerstandsänderungen des Kobalts im Magnetfelde konnte früher wegen der Schwierigkeit, die die Herstellung des Metalls in passenden Formen bietet, nicht durchgeführt werden. Der Transversaleffekt wurde 1898 von Beattie[1]), 1907 von Grunmach[2]) untersucht. Den Longitudinaleffekt hat als einziger nach dessen Entdeckung durch Lord Kelvin 1856 P. Mc Corkle[3]) einer Untersuchung unterzogen. Bezüglich der Widerstandsänderung im Magnetfeld und der Magnetostriktion bemerkt er: „Diese Effekte haben beim Kobalt verhältnismäßig geringe Aufmerksamkeit gefunden, in der Hauptsache wegen der Schwierigkeit, die die Beschaffung passender Probekörper bietet." Er benutzte Kobaltdraht mit 99,73% Kobaltgehalt und maß die Widerstandsänderung in longitudinalen Magnetfeldern nach der Doppelbrückenmethode. Er konnte eine Änderung von $1 \cdot 10^{-5}$ Ohm nachweisen. Seine in Fig. 5 seiner Arbeit gegebene Kurve für Kobalt zeigt selbst bis zu Feldstärken von 1200 Gauß keine Neigung zur Sättigung, während seine Kurven für Nickel und Eisen Sättigungswerte aufweisen. Nickel und Eisen sind von vielen Forschern untersucht worden und alle sind sich darin einig, daß mit wachsendem Magnetfeld die Widerstandsänderung dieser Metalle schließlich einen Sättigungswert erreicht. Das Ergebnis von Mc Corkle für Kobalt scheint daher zweifelhaft und bedarf der Bestätigung. Weder beim Eisen noch beim Nickel oder Kobalt hat er irgendwelche Hysteresis beobachtet. Nun zeigen bekanntlich die Widerstände von Eisen und Nickel in Magnetfeldern Hysteresis[4]). Man sollte daher auch beim Kobalt etwas Ähnliches erwarten. Dies war die Sachlage, auf Grund deren ich eine vollständige Untersuchung der Widerstandsänderung des Kobalts in longitudinalen Magnetfeldern ausgeführt habe.

Experimentelle Einzelheiten. Das Kobalt stand in unserem Laboratorium in der Form von Platten zur Verfügung, die der verstorbene Herr Professor

---

[1]) J. C. Beattie, Phil. Mag. **45**, 243, 1898. — [2]) L. Grunmach, Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907. — [3]) Paul Mc Corkle, Phys. Rev. **22**, 271, 1923. — [4]) O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930; Phys. Rev. **37**, 1356, 1931; Md. Sharf Alam, ZS. f. Phys. **87**, 255, 1933.

V. H. Jackson im Jahre 1907 für einige Versuche über die Passivität der Metalle bestellt hatte. Die Platten waren von Max Kohl, Chemnitz, geliefert und enthielten 95% Kobalt. Aus einer Platte wurden dünne rechteckige Streifen von kleinem Querschnitt geschnitten und diese poliert. Zwei derartige Streifen wurden so, wie Fig. 1 zeigt, hintereinander geschaltet. Das eine Ende von jedem Streifen war mit der Klemme *C*, das andere mit den Klemmen *A* bzw. *B* verbunden. Diese Klemmen waren auf einer rechteckigen Hartgummiplatte befestigt, die ihrerseits in einen kleinen, zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten so angebrachten rechteckigen Trog gesetzt wurde, daß die Kobaltstreifen dem Felde parallel waren. Da die Kobaltstreifen gerade und steif waren, konnten sie leicht einander parallel gemacht werden. Daher war es auch leicht, sie dem Felde parallel zu machen, und wie aus Fig. 1 hervorgeht, stand kein Teil der Streifen senkrecht zum Felde. Der untersuchte Effekt war daher longitudinal.

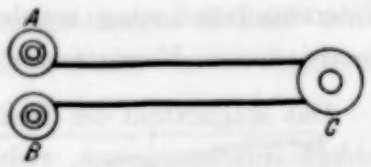


Fig. 1. Montierung der Kobaltstreifen. Die Stromzuführungen liegen an den Klemmen *A* und *B*, so daß die beiden Streifen hintereinander geschaltet sind.

Die Versuche wurden in einem Raume des Laboratoriums ausgeführt, dessen Temperatur im Laufe eines Tages selten um mehr als 0,1° C schwankte. Der die Kobaltprobe enthaltende Trog hatte zwei Zuleitungen, durch die Öl konstanter Temperatur geschickt werden konnte. Die Temperatur des Kobalts schwankte sicherlich in keinem Falle um mehr als 0,05° C.

Die Widerstandsänderung wurde mit einer Kelvinschen Doppelbrücke (Thomsonbrücke) gemessen, mit der eine Änderung von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ Ohm noch nachweisbar ist. Die Klemmen *A* und *B* (Fig. 1) waren mit einem der Verhältniszweige der Brücke durch Kupferzuführungen verbunden, die Teile der Verhältniszweige darstellten. Stromlosigkeit wurde durch die Veränderung der Länge eines Manganindrahtes und einen kleinen Widerstand erreicht, der aus einem vernickelten Neusilberstab bestand und vorher geeicht war. Für diesen Stab wurde ein spezieller Gleitkontakt benutzt, der sehr guten Kontakt gab. Zunächst wurde mit dem Manganindraht grob auf Stromlosigkeit eingestellt und die feinere Einstellung auf dem Stabe gemacht. Als Anzeigeinstrument für die Brücke diente ein Galvanometer von einer Empfindlichkeit von 10^{-10} Amp./mm im Abstande von einem Meter. Die Einstellung auf Stromlosigkeit erwies sich als reproduzierbar, die Empfindlichkeit entsprach etwa 5 mm des Stabes, was gleich etwa $4 \cdot 10^{-6}$ Ohm ist. Zuerst wurde das Kobalt entmagnetisiert, indem ein allmählich abnehmender Wechselstrom hindurchgeschickt wurde. Dann wurde im Felde Null auf

Stromlosigkeit eingestellt und die Feldstärke gesteigert. Die Ablenkung des Galvanometers zeigte eine Zunahme des Widerstandes an. Der Gleitkontakt auf dem Stabe wurde verschoben, bis wiederum Stromlosigkeit herrschte. Dann wurde die Feldstärke gesteigert und der Vorgang wiederholt. Die Widerstandsänderung wurde berechnet, indem von den Werten für die verschiedenen Magnetfelder der Wert im Falle Null abgezogen wurde.

Das Magnetfeld des Elektromagneten wurde genau für eine vollständige Schleife durchgemessen, wobei der Maximalwert des Feldes für die Schleife gleich dem zur Erreichung der Widerstandsänderungen benutzten Maximalwert war. Außerdem wurde die Magnetisierungskurve der Kobaltprobe experimentell bestimmt.

Diskussion der Ergebnisse. Fig. 2 zeigt die Form der Kurve, die man erhält, wenn das Feld allmählich von Null auf etwa 1400 Gauß gesteigert wird. Die relative Widerstandsänderung ist mit $\mathrm{d}R/R$ bezeichnet, wo $\mathrm{d}R$ die Widerstandsänderung bedeutet und R der ursprüngliche Widerstand ist. Zunächst steigt der Widerstand schnell an, allmählich langsamer und er erreicht schließlich einen Sättigungswert. Die Sättigung wird zwischen 1200 und 1300 Gauß erreicht.

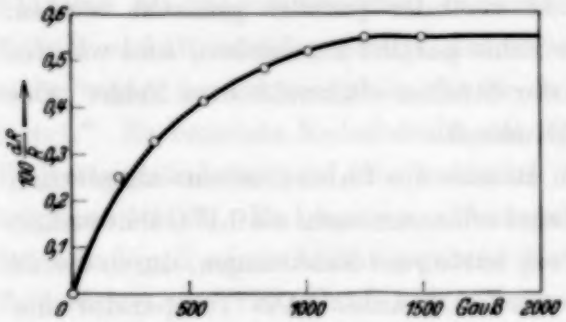


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und äußerem Magnetfeld. Der Widerstand erreicht seinen Sättigungswert in einem Felde von etwa 1250 Gauß.

Es zeigte sich, daß die Magnetisierungsintensität bei demselben Wert für das äußere Magnetfeld Sättigung erreicht. Das geht aus Tabelle 1 hervor, in der verschiedene Werte der prozentualen Widerstandsänderung, des äußeren Magnetfeldes und der entsprechenden Magnetisierungsintensität der Kobaltprobe zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Magnetfeld H in Gauß	Magnetisierungsintensität I in Gauß	100 d R/R	Magnetfeld H in Gauß	Magnetisierungsintensität I in Gauß	100 d R/R
0	0	0	1100	1160	0,53
500	525	0,39	1200	1200	0,54
700	755	0,45	1250	1210	0,55
800	890	0,48	1300	1210	0,55
1000	1090	0,52	1500	1210	0,55

Da das Probestück ursprünglich entmagnetisiert war, war im Anfang die Magnetisierungsintensität im Felde Null gleich Null. Die maximale prozentuale Widerstandszunahme lag bei den verschiedenen Beobachtungen zwischen 0,55 und 0,58.

Wurde das Kobalt einer vollständigen magnetischen Schleife unterworfen, so zeigte die Widerstandsänderung Hysteresis und es ergab sich

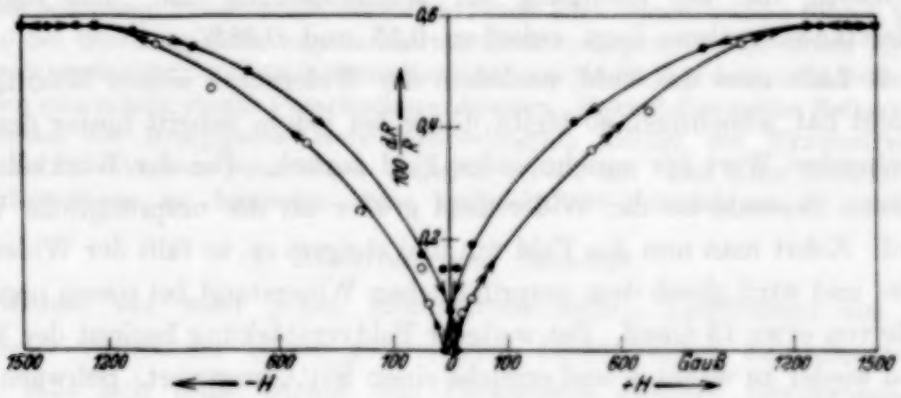


Fig. 3a. Die vollständige Widerstandshysteresisschleife im longitudinalen Magnetfeld.

eine Hysteresisschleife des Widerstandes. Sie ist in Fig. 3a wiedergegeben. Wird das Feld vom Werte Null auf den Maximalwert gesteigert und dann auf den Ausgangswert zurückgebracht, so geht der Widerstand nicht auf den ursprünglichen Wert zurück, sondern bleibt etwas größer. Verstärkt man das Feld in entgegengesetzter Richtung, so fällt der Widerstand weiter und erreicht seinen Ausgangswert in einem Felde von etwa 15 Gauß. Dann beginnt er wieder zu steigen und erreicht einen Sättigungswert. Läßt man das Feld wieder schwächer werden und dann in entgegengesetzter Richtung wachsen, so wird ein zweites Minimum erreicht. Von hier aus wiederholt sich der Ablauf der Vorgänge.

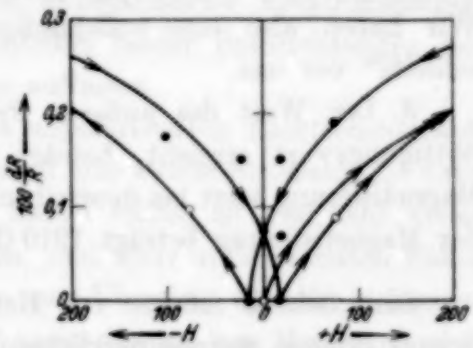


Fig. 3b. Vergrößerte Wiedergabe des untersten Teiles von 3a.

Fig. 3b zeigt den unteren Teil der Hysteresisschleife des Widerstandes vergrößert. Die Kurve zeigt das Vorhandensein einer Remanenz und einer Koerzitivkraft im Kobalt.

Soweit mir bekannt ist, ist hier zum erstenmal die Sättigung des Widerstandes und eine Widerstandshysteresis für Kobalt im longitudinalen Magnetfeld beobachtet worden.

Zusammenfassung.

Es wurden Änderungen des elektrischen Widerstandes für Kobalt mit der Thomsonschen Doppelbrückenmethode gemessen. Die Ergebnisse lassen sich kurz folgendermaßen zusammenstellen:

1. Der Widerstand nimmt immer mit wachsendem Felde zu und erreicht schließlich einen Sättigungswert. Die Sättigung des Widerstandes tritt gleichzeitig mit der Sättigung der Magnetisierung ein. Die maximale Widerstandszunahme liegt zwischen 0,55 und 0,58%.

2. Läßt man das Feld, nachdem der Widerstand seinen Maximalwert erreicht hat, abnehmen, so bleibt dieser bei jedem Schritt hinter dem entsprechenden Wert für zunehmendes Feld zurück. Bei der Rückkehr zum feldlosen Zustand ist der Widerstand größer als der ursprüngliche Widerstand. Kehrt man nun das Feld um und steigert es, so fällt der Widerstand weiter und wird gleich dem ursprünglichen Widerstand bei einem negativen Felde von etwa 15 Gauß. Bei weiterer Feldverstärkung beginnt der Widerstand wieder zu wachsen und erreicht einen Sättigungswert. Schwächt man nunmehr das Feld, so tritt eine Hysteresis auf und der Minimalwiderstand, der gleich dem ursprünglichen Widerstande ist, wird erreicht, wenn man das Feld zum Verschwinden bringt und es dann auf etwa 15 Gauß steigert. Wiederholt man diese Vorgänge, so erhält man wieder die gleiche Kurve. Wir haben also eine vollständige „longitudinale Widerstandshysteresisschleife" vor uns.

3. Der Wert des äußeren Feldes, bei dem der Widerstand seinen Sättigungswert erreicht, beträgt etwa 1250 Gauß. Die Sättigung der Magnetisierung setzt bei demselben Werte ein, und die Sättigungsintensität der Magnetisierung beträgt 1210 CGS-Einheiten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. K. S. Caldwell, Direktor des Science College, meinen herzlichen Dank für die Erlaubnis ausdrücken, daß ich diese Arbeit im Physikalischen Laboratorium des College ausführen durfte; Herrn Professor A. T. Mukerji für seine Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Professor Kamta Prasad für hilfreiche Kritik und wertvolle Vorschläge im Verlauf dieser Untersuchung.

Patna (Indien), Physics Laboratory, Science College, den 1. Nov. 1934.

Über die Polarisation der Elektronen bei der Streuung an Kristallen.

Von **V. Weisskopf** in Zürich.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1934.)

Es wird gezeigt, a) daß die Reflexion von Elektronen an einer Potentialschwelle zu einer teilweisen Polarisation des reflektierten Elektronenstrahles führen kann; b) daß bei Streuung eines unpolarisierten Elektronenstrahles an einem Kristall gewisse ausgezeichnete Netzebenenreflexionen existieren, bei denen die Sekundärstrahlen eine relativ starke Polarisation aufweisen. Es sind dies solche Reflexionen, bei denen die Braggsche Reflexionsbedingung infolge der Symmetrie des Kristalls für mehrere Netzebenen zugleich erfüllt ist. Bei einer Reflexion an *einer* Netzebene ist hingegen keine beobachtbare Polarisation zu erwarten.

1. Einleitung und Resultate.

Ebenso wie man jeden monochromatischen Lichtstrahl aus zwei senkrecht zueinander linear polarisierten Lichtstrahlen zusammensetzen kann, läßt sich jeder Strahl von Elektronen gleicher Geschwindigkeit zerlegen in zwei Teilwellen, deren Spinrichtung entgegengesetzt ist. Durch geeignete Phasen- und Amplitudenbeziehungen der beiden Wellen entsteht dann, ganz analog wie beim Licht, jeder mögliche Polarisationszustand des Elektronenstrahls. Ein natürlicher unpolarisierter Elektronenstrahl läßt sich als Gemenge aus gleichen Anteilen beider Spinrichtungen mit statistisch verteilten Phasenbeziehungen auffassen.

Das Problem der Polarisation eines unpolarisierten Elektronenstrahls durch Streuung und dessen Nachweis durch eine zweite Streuung, die dann eine geänderte Richtungsabhängigkeit haben sollte, ist von sehr vielen Autoren experimentell untersucht worden, und zwar in den meisten Fällen mit negativem Ergebnis. Man findet eine gute Übersicht über die bisherigen Untersuchungen in den Arbeiten von Thomson[1]) und von Myers, Byrne und Cox[2]). In beiden Arbeiten werden die möglichen Fehlerquellen besonders kritisch behandelt, und es wurde kein Polarisationseffekt gefunden, wobei sich Myers, Byrne und Cox auf die Untersuchung der regulären Streuung[3]) an Kristallen beschränken und ihre Untersuchungen bis

[1]) G. P. Thomson, Phil. Mag. **17**, 1058, 1934. — [2]) F. E. Myers, J. F. Byrne u. R. T. Cox, Phys. Rev. **46**, 777, 1934. — [3]) Wir wollen hier und im folgenden unter „diffuse Streuung" (engl. scattering) jene Streuung verstehen, die nicht durch Reflexion an einer Netzebene eines Kristalls entsteht. Es ist dies die Streuung an unregelmäßig gelagerten Einzelatomen, die durch die Temperaturschwingungen eines Gitters hervorgerufenen Streuungen und die unelastischen Stöße. Im Gegensatz dazu verstehen wir unter „reguläre Streuung" (engl. diffraction) die Streuung an der idealen Gitterstruktur.

225000 e-Volt Elektronengeschwindigkeit erstrecken, während Thomson auch die polarisierende Wirkung der diffusen Streuung[1]) untersucht und Elektronengeschwindigkeiten bis 152000 e-Volt verwendet. Einzig Rupp konnte einen Effekt finden, der größer als die Fehlergrenze war, und zwar bei Reflexion unter sehr streifenden Einfallswinkeln auf Metalloberflächen[2]), und bei diffuser Streuung unter einem Streuwinkel von 90°[*]), sowie bei Polarisation durch diffuse Streuung und Analyse derselben durch reguläre Streuung[3]).

Die theoretischen Untersuchungen des Problems ergeben folgende Resultate: Mott[4]) untersuchte die Polarisation bei Streuung an einem Coulomb-Feld und fand ein positives Ergebnis in dem Sinne, daß man bei doppelter Streuung eines natürlichen Elektronenstrahls unter nicht zu kleinen Winkeln schon von 100000 e-Volt an Intensitätsasymmetrien von einigen Prozenten erhalten soll. Sauter[5]) erweiterte diese Rechnungen auf beliebige Kraftfelder von nicht makroskopischen Ausdehnungen und zeigte auch, daß bei einem Bornschen Näherungsverfahren, das von einem kräftefreien Elektronenstrahl ausgeht, stets erst in zweiter Näherung Polarisationseffekte auftreten können. Die Ergebnisse von Mott und Sauter sind für einen elastischen Stoß an einem Einzelatom berechnet und lassen sich daher nur auf den *elastischen Teil der diffusen Streuung* anwenden. Da man aber weder den Prozentsatz der rein elastischen Streuung noch die Polarisationseffekte der unelastischen Streuung kennt, so dürfte die quantitative Verwendung der Mottschen Resultate unmöglich sein.

Besser steht es bei der regulären Reflexion und Streuung, da man diese einwandfreier von den übrigen Streuungen trennen kann. Diesbezügliche theoretische Untersuchungen wurden erst von Darwin[6]) und Halpern[7]) durchgeführt, die die Kristalloberfläche durch ein Flächengitter darstellen. Beide Autoren finden keinen Effekt, da sie in der Bornschen Näherung nur bis zur ersten Ordnung gehen. Der bei genauerer Rechnung auftretende Polarisationseffekt ist von keinem großen praktischen Interesse, da eine Kristalloberfläche für rasche Elektronen keinesfalls wie ein Flächengitter wirkt. Infolge des im Kristall herrschenden negativen Potentials (dies entspricht der positiven Austrittsarbeit) dringen die Elektronen sicher durch

---

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 561. — [2]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **61**, 158, 1930. — [*]) E. Rupp, ebenda **88**, 242, 1934; **90**, 166, 1934. — [3]) E. Rupp, Naturwissensch. **19**, 109, 1931; Phys. ZS. **33**, 937, 1932; E. Rupp u. L. Szillard, Naturwissensch. **19**, 422, 1931; Phys. ZS. **33**, 198, 1932. — [4]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929. — [5]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **67**, 320, 1931. — [6]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 631, 1928. — [7]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 320, 1931.

viele Gitterebenen durch, so daß ein Flächengitter höchstens durch eine monomolekulare Schicht realisiert wäre.

Weiter haben Alexandrow[1]) und Frenkel[2]) einen streuenden Kristall durch einen unstetigen Potentialsprung an der Oberfläche ersetzt und in exakter Weise zu zeigen vermocht, daß hierbei keine Polarisationseffekte auftreten. Dieses negative Ergebnis versuchte Förster[3]) auch auf stetige Potentialfelder, die nur von einer Koordinate abhängen, zu erweitern. Dessen Rechnungen sind aber unangemessen kompliziert und nicht ganz fehlerfrei. Im folgenden wird gezeigt, daß in solchen Fällen Polarisationseffekte tatsächlich auftreten können[4]), worauf auch schon Hellmann[6]) hingewiesen hat.

Will man die reguläre Streuung eines idealen Kristalls genauer berechnen, so muß man ein im Innern des Kristalls periodisches Potential annehmen und eine dynamische Streuungstheorie des Spinelektrons durchführen, in ähnlicher Weise, wie Ewald die Streuung der Röntgenstrahlen und wie Bethe[5]) die Streuung von spinlosen Elektronen an Raumgittern behandelt hat. Hellmann[6]) hat die Betheschen Streuungsrechnungen unter Berücksichtigung des Spins durchgeführt und kam zu dem Resultat, daß im allgemeinen für reguläre Streuungen auch bei Elektronengeschwindigkeiten von einigen 100000 e-Volt *kein* beobachtbarer Polarisationseffekt vorhanden sein kann, was mit den meisten Experimenten (außer denen von Rupp) in Übereinstimmung ist[7]).

In den vorliegenden Untersuchungen soll nun einerseits der Polarisationseffekt bei der Reflexion an einer Potentialschicht berechnet werden, die stetig von einer Koordinate abhängt, und andererseits die Streuungstheorie des Spinelektrons an Raumgittern auf spezielle (von Hellmann nicht beachtete) Fälle angewendet werden, nämlich auf gleichzeitige Reflexionen an mehreren Netzebenen. Beide Rechnungen ergeben größere Polarisationseffekte als die bisher behandelten Kristallstreuungen, die unter gewissen Umständen in den Rahmen des Beobachtbaren fallen könnten.

Wenden wir uns zuerst dem erstgenannten Problem zu. Es treffe also ein Elektronenstrahl mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ auf ein Potentialfeld $V(x)$,

---

[1]) O. Alexandrow, ZS. f. Phys. **60**, 387, 1929. — [2]) J. Frenkel, C. R. **188**, 153, 1929. — [3]) T. Förster, ZS. f. Phys. **85**, 514, 1933. — [4]) Ebenso ist eine diesbezügliche Diskussionsbemerkung von W. Pauli im Solvaykongreß 1930 (Rapport du Congrès, S. 275) nicht zutreffend. — [5]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928. — [6]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 495, 1931; **70**, 695, 1931. — [7]) Es ist deshalb unrichtig, wenn Thomson (l. c.) aus seinen negativen Streuversuchen schließen will, daß die Diracsche Theorie des Spinelektrons nicht anwendbar sei.

das für $x < 0$ verschwinden soll und für $x > 0$ nur von x abhängen soll. Die übrigen Koordinatenachsen seien so gewählt, daß $\vec{v}$ senkrecht zur z-Achse steht ($v_z = 0$). Fig. 1 stellt die Projektion des Vorganges auf der x—y-Ebene dar. Da die elektrische Feldstärke $\vec{\mathfrak{E}} = -\operatorname{grad} V$ in der x-Richtung liegt, wirkt auf das bewegte Elektron ein magnetisches Feld in der z-Richtung — das ist senkrecht zur Bildfläche der Fig. 1 —, dessen Größe $|\vec{\mathfrak{H}}| = \frac{v_y}{c}\frac{\partial V}{\partial x}$ ist, wobei v_y im übrigen während der Bewegung konstant bleibt. Denken wir uns daher den unpolarisierten Elektronenstrahl zusammengesetzt aus zwei Strahlen, deren magnetisches Spinmoment $\vec{m}\left(|m| = \frac{e\,h}{2\,m\,c}\right)$ parallel zur Z-Achse liegt, so wird dem Elektron, je nach dem Richtungssinn des Spins eine potentielle Energie $\pm(\vec{m}\,\vec{\mathfrak{H}})$ hinzufügt. Man kann daher die Wirkung des Spins durch ein zusätzliches Potential:

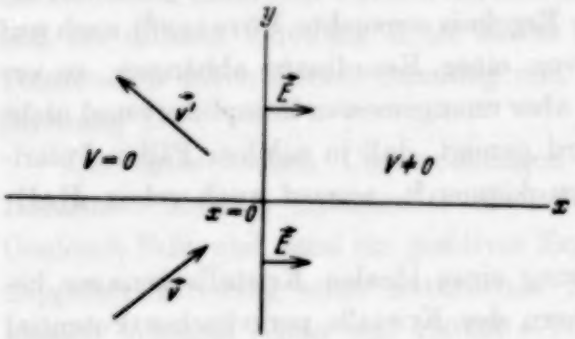


Fig. 1. Reflexion an einer Potentialschwelle, $\vec{v}$ ist der einfallende, $\vec{v}'$ der reflektierte Strahl.

$$\Delta V = \pm \frac{h}{2\,m\,c}\frac{\partial V}{\partial x}\frac{v_y}{c} \tag{1}$$

darstellen, woraus sich für die beiden Strahlen eine verschiedene Durchlässigkeit und ein verschiedenes Reflexionsvermögen des Potentialfeldes ergibt. Im Falle relativistischer Geschwindigkeiten ist das durch (1) gegebene Resultat noch immer annähernd gültig. Man kann den relativen Unterschied ΔJ in der Reflexionsintensität J^α und J^β der beiden Spinrichtungen α und β abschätzen, unter der Voraussetzung, daß das Potential die Form hat, die in Fig. 2 gezeichnet ist. Die Ebene $x = 0$ möge etwa die Oberfläche eines Metalls darstellen. Das Potential fällt zwischen $x = 0$ und $x = a$ auf den negativen Wert V_0 und steigt zwischen $x = D$ und $x = D + a'$ wieder auf Null. Der negative Wert V_0 soll das mittlere Potential im Innern eines Metalls versinnbildlichen, das, entsprechend der positiven Austrittsarbeit eines Elektrons, kleiner als Null ist und von der Größenordnung 10 Volt ist [1]). Wenn man weiter annimmt, daß $\frac{h}{m\,v_x} < a$

[1]) Siehe z. B. H. Bethe, l. c.

ist, d. h. daß die Elektronenwellenlänge, die der x-Komponente der Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen entspricht, viel kleiner als a ist, so erhält man für ΔJ etwa

$$|\Delta J| = \left|\frac{J^\alpha - J^\beta}{J^\alpha + J^\beta}\right| \simeq \frac{e|V_0|}{m v_x^2} \cdot \frac{h}{mc} \frac{1}{a} \cdot \frac{v_y}{c}. \qquad (2)$$

Wegen des Faktors v_y/c kommen zum Nachweis nur Elektronen mit Geschwindigkeiten in Frage, die in der Nähe der Lichtgeschwindigkeit liegen. Der Effekt wird um so größer, je größer v_y und je kleiner v_x ist. Es ist also günstig, möglichst streifende Inzidenz auf die Metalloberfläche $x = 0$ zu wählen. Wegen des Faktors $\frac{h}{mc} \cdot \frac{1}{a}$, der etwa $^1/_{200}$ beträgt, wenn man a von der Größenordnung 1 Å wählt, wird der Effekt nach dieser Abschätzung fast unmeßbar klein. Es sei jedoch bemerkt, daß die Abschätzung (2) nur dann gilt, wenn die Geschwindigkeitskomponente $v_x > \frac{h}{ma}$ ist. Bei stark streifender Inzidenz könnte man aber, ohne den Faktor v_y/c, der immer eine wichtige Rolle spielt, zu verkleinern, die Geschwindigkeit v_x stark herabdrücken. Wenn v_x die obige Bedingung nicht mehr erfüllt, hängt die Reflexionsintensität stark vom genauen Verlauf des Potentials ab. Es könnte dann unter günstigen Umständen möglich sein, daß der Potentialzusatz (1) dann einen stärkeren Einfluß auf die Reflexionsintensität hat. Es sei z. B. auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der Potentialmulde des Kristalls eine Potentialschwelle vorgelagert ist, wie es etwa in Fig. 3 angedeutet ist. Wenn nun die kinetische Energie E_x der Elektronen in der x-Richtung gerade knapp unter der Höhe der Schwelle liegt, so kann ein kleiner Zusatz (1) einen beträchtlichen Einfluß auf die Durchlässigkeit der Schwelle

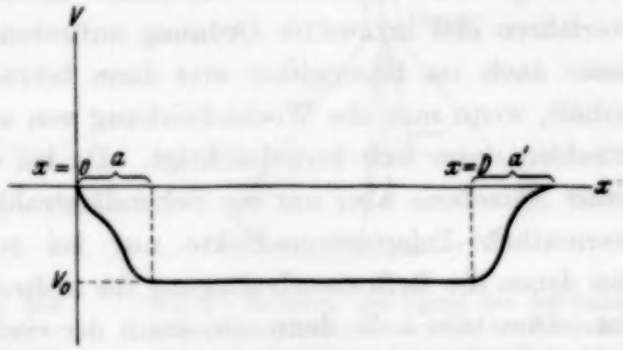


Fig. 2. Potentialverlauf in einer Potentialmulde der Dicke D.

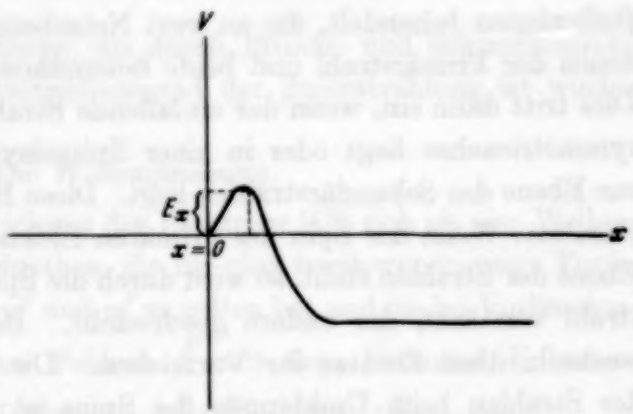


Fig. 3. Potentialmulde mit vorgelagerter Schwelle.

ausüben, da diese infolge des sogenannten Tunneleffektes exponentiell von der Höhe und Breite des zu durchdringenden Potentials abhängt.

Die weiteren Rechnungen der vorliegenden Arbeit sind der Streuung an einem Raumgitter gewidmet. Zuerst wird der Einfluß des Spins auf eine gewöhnliche selektive Reflexion einer Netzebene berechnet, wobei in Übereinstimmung mit Hellmann (l. c.) ein nicht beobachtbarer kleiner Effekt der Ordnung v^4/c^4 gefunden wurde. Die Untersuchungen von Sauter (l. c.), die zeigten, daß Polarisationseffekte in einem Bornschen Näherungsverfahren erst in zweiter Ordnung auftreten, führen zur Vermutung, daß man auch im Raumgitter erst dann beträchtlichere Polarisationseffekte erhält, wenn man die Wechselwirkung von zwei oder mehreren Sekundärstrahlen unter sich berücksichtigt. Da bei einer selektiven Reflexion an *einer* Netzebene aber nur *ein* Sekundärstrahl stark angeregt ist, wird man vermutlich Polarisationseffekte nur bei solchen Reflexionen erhalten, bei denen die Reflexionsbedingung für mehrere Netzebenen zugleich erfüllt ist. Dies tritt z. B. dann ein, wenn der einfallende Strahl in einer mehrzähligen Drehsymmetrieachse oder in einer Spiegelebene liegt. Um mathematisch übersichtlichere Umstände zu erhalten, wurden im 4. Abschnitt Reflexionen behandelt, die an zwei Netzebenen zugleich auftreten und bei denen der Primärstrahl und beide Sekundärstrahlen in einer Ebene liegen. Dies tritt dann ein, wenn der einfallende Strahl in einer zweizähligen Drehsymmetrieachse liegt oder in einer Spiegelsymmetrieebene, die senkrecht zur Ebene der Sekundärstrahlen liegt. Diese Rechnungen ergaben folgendes Resultat: Wenn der Spin des primären Elektronenstrahls senkrecht zu der Ebene der Strahlen steht, so wird durch die Spinwirkung der eine Sekundärstrahl verstärkt, der andere geschwächt. Bei Umkehr der Spinrichtung wechseln diese Zusätze ihr Vorzeichen. Die relative Intensitätsänderung der Strahlen beim Umklappen des Spins ist:

$$\Delta J \sim O\left(\frac{v^2}{c^2} \cdot \sin\vartheta\right), \tag{3}$$

wobei $\sim O(Z)$ bedeuten soll: „Von der Größenordnung Z" und ϑ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ist.

Bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme, einer derartigen doppelten Gitterreflexion, fallen infolge der Symmetrie die Ringe beider Reflexionen ineinander. Bei der Streuung eines senkrecht zu seiner Geschwindigkeit vollkommen polarisierten Elektronenstrahls müßte daher eine Asymmetrie von der Größenordnung (3) in der Intensität des Ringes auftreten mit einem Maximum und Minimum, die um 180^0 voneinander entfernt liegen, wobei

die Ebene, die durch das Maximum und das Minimum und durch den Primärstrahl gegeben ist, senkrecht zur Spinrichtung des Primärstrahls steht (Fig. 4). Umgekehrt ist die Streustrahlung eines unpolarisierten Strahls bei dieser Anordnung teilweise polarisiert; die Richtung des Spins

Fig. 4. Lage der Intensitätsmaxima und -minima am Debye-Scherrer-Ring bei einer Reflexion eines polarisierten Primärstrahls an zwei symmetrisch zu diesem liegenden Netzebenen.

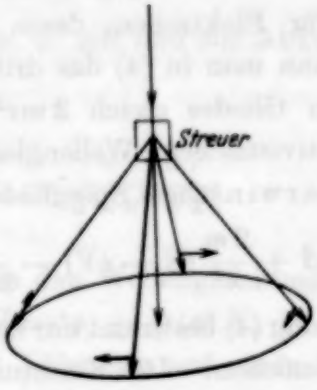


Fig. 5. Richtung des Spins der teilweise polarisierten Sekundärstrahlen bei Reflexion eines unpolarisierten Primärstrahls an zwei symmetrisch zu diesem liegenden Netzebenen.

liegt stets senkrecht zu der Ebene, die durch Primär- und Sekundärstrahl gebildet ist (Fig. 5). Der Polarisationsgrad der Streustrahlung ist wieder durch (3) gegeben.

2. *Die Wellengleichung.*

Die Diracsche Wellengleichung des Elektrons läßt sich als eine Wellengleichung zweiter Ordnung schreiben, die für eine zweikomponentige Funktion ψ mit den Komponenten ψ^α und ψ^β zu gelten hat und die bei Vorhandensein von nur elektrostatischen Feldern $\vec{\mathcal{E}}$ mit dem Potential V lautet:

$$\left[\Delta + \frac{2m}{h^2}(E - eV) + \frac{(E - eV)^2}{h^2 c^2} - e\,\frac{i(\vec{\sigma}, [\vec{\mathcal{E}}, \mathrm{grad}]) + (\vec{\mathcal{E}}, \mathrm{grad})}{E - eV + 2mc^2}\right]\psi = 0. \quad (4)$$

Hier bedeutet E die Energie des Teilchens ohne seine Ruhenergie mc^2, um die Verwandtschaft mit der unrelativistischen Formel besser hervortreten zu lassen; $\vec{\sigma}$ ist als Vektor gedacht, dessen Komponenten die drei Paulischen Spinmatrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4a)$$

darstellen, die die beiden Funktionen ψ^α, ψ^β teilweise mit verschiedenen Faktoren versehen und teilweise auch vertauschen. h ist der durch 2π geteilte Wert der Planckschen Konstanten.

Die physikalische Bedeutung der beiden Komponenten ψ^α und ψ^β besteht darin, daß die Komponente $\frac{h}{2}\sigma_3$ des Spinmoments einer Elektronenwelle für $\psi^\alpha = 0$ gleich $-h/2$, für $\psi^\beta = 0$ gleich $+h/2$ ist, sobald man diese in einem Bezugssystem mißt, in dem das Elektron ruht.

Für Elektronen, deren kinetische Energie überall klein gegen mc^2 ist, kann man in (4) das dritte Glied vernachlässigen und den Nenner des vierten Gliedes gleich $2mc^2$ setzen. Man erhält dann die Paulischen unrelativistischen Wellengleichungen des Spinelektrons, mit Einschluß des Darwinschen Spingliedes:

$$\left[\Delta + \frac{2m}{h^2}(E - eV) - \frac{e}{2mc^2}\{i(\vec{\sigma}[\vec{\mathcal{E}}\,\mathrm{grad}]) + (\vec{\mathcal{E}}\,\mathrm{grad})\}\right]\psi = 0. \quad (4\,\mathrm{b})$$

Gleichung (4) bestimmt nur zwei von den vier Komponenten der Diracschen Eigenfunktion. Die Kenntnis der beiden anderen Komponenten ist aber für alle folgenden Probleme überflüssig, da die Fragestellungen sich stets auf Vergleich der Intensität zweier ebener Wellen mit gleicher Wellenlänge reduzieren, nämlich die des primären Elektronenstrahls und die des gestreuten Strahls. In diesem Falle geben die zwei anderen Komponenten einen zur Gesamtintensität proportionalen Zusatz, der bei Intensitätsvergleichen herausfällt.

3. Die Streuung an einer nur von einer Richtung abhängigen Potentialschwelle.

Wenn das Potential $V(x)$ nur von der x-Koordinate abhängt, hat die Wellengleichung (4) die Form

$$\left[\Delta + K^2 - W(x) + \frac{e}{E - eV + 2mc^2}\left\{\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} + i(\vec{\sigma}, [\mathrm{grad}\,V, \mathrm{grad}])\right\}\right]\psi = 0. \quad (5)$$

Hier bedeutet

$$K^2 = \frac{1}{c^2h^2}[(E + mc^2)^2 - m^2c^4] \simeq \frac{2m}{h^2}E, \quad (6)$$

wobei $K/2\pi$ die zur Energie E gehörige Wellenzahl ist, ferner

$$W(x) = \frac{2emV}{h^2} - \frac{e^2V^2 - 2EeV}{h^2c^2} \simeq \frac{2m}{h^2}eV. \quad (7)$$

Das Zeichen $\simeq$ deutet die unrelativistische Näherung an.

Wir legen die Koordinatenachsen so, daß die x—y-Ebene parallel mit der Einfallsebene ist, so daß die einfallende Welle durch

$$C \cdot e^{i(\vec{K}, \vec{r})}, \quad K_x^2 + K_y^2 = K^2, \quad K_z = 0$$

gegeben ist. Weiter beziehen wir die drei Spinkomponenten σ_1, σ_2, σ_3 auf die Richtungen x, y, z. Wir setzen nur zur Lösung von (5) die zwei

Komponenten ψ^α und ψ^β von ψ als unabhängig von z an, in der Form $\psi^{\alpha,\beta} = \varphi^{\alpha,\beta}(x) \cdot e^{i K_y \cdot y}$ und erhalten dann je eine Bestimmungsgleichung für φ^α und φ^β:

$$\frac{\partial^2 \varphi^{\alpha,\beta}}{\partial x^2} + \left[K_x^2 - W(x) - R(x)\frac{\partial}{\partial x} \pm R(x) K_y\right] \varphi^{\alpha,\beta} = 0, \qquad (8)$$

wobei das obere Zeichen für φ^α, das untere für φ^β gilt und zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$R(x) = -\frac{e\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}}{E - eV + 2mc^2} \simeq -\frac{e}{2mc^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}.$$

Gleichung (8) sagt aus, daß der Unterschied in den Wellengleichungen für die beiden Komponenten sich durch einen Zusatz $\pm R(x) K_y$ zu $W(x)$ darstellen läßt, was in der unrelativistischen Näherung auf einen Zusatz $\mp \dfrac{e\hbar}{2mc}\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\dfrac{v_y}{c}$ zur potentiellen Energie hinausläuft [Gleichung (1)].

Wir machen nun spezielle Annahmen über den Verlauf von V. Es sei vor allem $V(x) = 0$ für $x < 0$ und $x > D$. Der Elektronenstrahl, der von der Seite $x = -\infty$ herankommt, möge in der Ebene $x = 0$ aus dem Vakuum in das betrachtete Medium eindringen. Den Verlauf von V im Gebiet $D > x > 0$ wollen wir vorläufig noch freilassen.

Ist V aber so beschaffen, daß die Elektronen nicht bis $x = +\infty$ durchdringen können — das ist dann der Fall, wenn das Potential auf genügend langen Strecken die Bedingung $eV > c\sqrt{\hbar^2 K_x^2 + m^2c^2} - mc^2$ erfüllt —, so ist die im ganzen Raum endliche Lösung von (8) überall reell und verhält sich für positive x wie $\sin(K_x \cdot x + \eta)$, was einer totalen Reflexion an der Potentialschicht entspricht. Die in die Richtung $\vec{K}'$ ($K'_x = -K_x$, $K'_y = K_y$) reflektierte Welle ist in ihrer Intensität stets gleich der einfallenden und somit unabhängig von dem genauen Verlauf der Funktion $W(x)$. Sie ist also dieselbe für φ^α und φ^β.

Im allgemeinen ist aber der Mittelwert des Potentials in einem Kristall negativ[1]), und zwar von der Ordnung von etwa 10 Volt. Die Elektronen laufen dann teilweise durch die Potentialschicht durch. Der Reflexionskoeffizient ergibt sich in folgender Weise aus Gleichung (8), die wir in der Form

$$\frac{\mathrm{d}^2 \varphi^{\alpha,\beta}}{\mathrm{d}x^2} + K_x^2 \varphi^{\alpha,\beta} = \left(W(x) + R(x)\frac{\partial}{\partial x} \mp R(x) K_y\right) \varphi^{\alpha,\beta}$$

[1]) Siehe etwa H. Bethe, l. c.

schreiben und die rechte Seite als bekannte Inhomogenität $I(x)$ auffassen wollen, obwohl sich darin noch die gesuchte Funktion $\varphi^{\alpha,\beta}$ befindet, über die wir dann Näherungsannahmen machen werden. Wenn der Elektronenstrahl von der Seite $x = -\infty$ einfällt, so gilt:

$$\varphi^{\alpha,\beta} = C \cdot e^{iK_x \cdot x} + \tilde{\varphi}^{\alpha,\beta},$$

wobei $\tilde{\varphi}^{\alpha,\beta}$ die Lösung der inhomogenen Gleichung ist, die im Unendlichen eine auslaufende ebene Welle darstellt, die sich also für $x = -\infty$ wie $e^{-iK_x \cdot x}$, für $x = +\infty$ wie $e^{iK_x x}$ verhalten soll. Diese Lösung ist:

$$\tilde{\varphi}^{\alpha,\beta} = \frac{e^{-iK_x \cdot x}}{2iK_x} \int_x^{\infty} I(x)\, e^{iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x + \frac{e^{iK_x \cdot x}}{2iK_x} \int_{-\infty}^{x} I(x)\, e^{-iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x. \quad (9)$$

Für $x < 0$ stellt $\tilde{\varphi}^{\alpha,\beta}$ die reflektierte Welle dar. Dort reduziert sich (9) zu:

$$\tilde{\varphi}^{\alpha,\beta} = \frac{e^{-iK_x \cdot x}}{2iK_x} \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)\, e^{iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x = \frac{e^{-iK_x \cdot x}}{2iK_x} (M + M' \pm N),$$

wobei M, M' und N die Integrale

$$\left.\begin{aligned} M = \int W(x)\, \varphi^{\alpha,\beta}(x)\, e^{iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x, \quad M' = \int R(x) \frac{\partial \varphi^{\alpha,\beta}}{\partial x} e^{iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x, \\ N = -K_y \int R(x)\, \varphi^{\alpha,\beta}\, e^{iK_x \cdot x}\, \mathrm{d}x \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

bedeuten. Um weiter rechnen zu können, muß man gewisse Näherungsannahmen über $\varphi^{\alpha,\beta}$ machen und diese in die Integrale (10) einsetzen. Wir wollen vorläufig nur annehmen, daß sich φ^{α} und φ^{β} in nullter Näherung nicht unterscheiden, $\varphi_0^{\alpha} = \varphi_0^{\beta} = \varphi_0$, also etwa Lösungen unter Vernachlässigung der Spinglieder sind, so daß M und N unabhängig von den Indizes α und β werden. In derselben Näherung darf man auch M' neben M vernachlässigen. Es sei nun

$$M = (\gamma + i\delta)\, N, \quad (11)$$

wobei γ und δ reell sind und sich als so klein erweisen, daß man ihr Quadrat vernachlässigen kann. Man erhält dann für den relativen Unterschied in der Reflexionsintensität der beiden Spinrichtungen:

$$|\Delta J| = \left| \left(\frac{|\tilde{\varphi}^{\alpha}|^2 - |\tilde{\varphi}^{\beta}|^2}{|\tilde{\varphi}^{\alpha}|^2 + |\tilde{\varphi}^{\beta}|^2} \right)_{x=-\infty} \right|^2 = 2\gamma.$$

Der Faktor α läßt sich leicht abschätzen, wenn man über das Potential $V(x)$ folgende Annahmen macht: Es möge von $x = 0$ an auf einer Strecke α monoton zu dem Grenzwert V_0 abfallen, zwischen $x = a$ und $x = D$

konstant bleiben und zwischen $x = D$ und $x = D + a'$ wieder monoton auf den Wert Null gehen (Fig. 2). Weiter sei angenommen, daß

$$a, a' \gg \frac{1}{K_x}, \tag{12}$$

daß also a und a' groß gegen die Wellenlänge sind, die der x-Komponente der Elektronengeschwindigkeit entspricht. Außerdem setzen wir für $W(x)$ und $R(x)$ ihre unrelativistischen Näherungen ein:

$$M = \frac{2em}{h^2}\int V(x)\,\varphi_0\, e^{iK_x\cdot x}\,\mathrm{d}x, \quad N = -\frac{K_y e}{2mc^2}\int V'(x)\,\varphi_0 e^{iK_x\cdot x}\,\mathrm{d}x. \tag{13}$$

Wegen (12) können wir die Wentzel-Brillouinsche Näherung einsetzen:

$$\varphi_0 = \frac{\text{Const}}{k(x)^{1/2}}\, e^{i\int k(x)\,\mathrm{d}x} \qquad k(x) = \frac{1}{h}\sqrt{2m(E - eV)}. \tag{14}$$

Die Integrationen in (13) liefern nur in dem Gebiet etwas von Null verschiedenes, wo $\partial V/\partial x \neq 0$ ist, wegen der Periodizität von φ_0. Dies sind die Strecken zwischen 0 und a bzw. zwischen D und $D + a'$. Integriert man partiell in N, so erhält man

$$N = \frac{K_y e}{2mc^2}\int V(x)\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}x}\, e^{iK_x\cdot x} + iK_x\varphi_0 e^{iK_x\cdot x}\right)\mathrm{d}x,$$

und nach (14)

$$N = \frac{K_y e}{2mc^2}\int\left(\frac{me}{h^2\overline{k(x)^2}}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} + ik(x) + iK_x\right)V(x)\,\varphi_0\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{h^2}{2m^2c^2}K_y\left(\overline{\frac{me}{h^2k^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}} + \overline{\frac{me}{h^2k^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}} + i\overline{k(x)} + i\overline{k(x)} + iK_x\right)M,$$

wobei wir durch ein- bzw. zweimalige Überstreichung einen geeigneten Mittelwert der Größen im Gebiet zwischen 0 und a bzw. zwischen D und $D + a'$ verstehen. Wir erhalten somit für den Unterschied in der Reflexionsintensität der beiden Spinrichtungen:

$$\Delta J = 2\gamma = \frac{e}{mc^2}K_y\left(\overline{\frac{1}{k^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}} + \overline{\frac{1}{k^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}}\right).$$

Stellt die berechnete Potentialschwelle einen tatsächlichen Kristall dar, so dürfen wir annehmen, daß der Einfluß der Rückseite ($x = D$) auf die Reflexion an der Vorderseite ($x = 0$) wegen der Absorption zu vernachlässigen ist. Wir erhalten dann, wenn wir annäherungsweise setzen dürfen: $\overline{\frac{1}{k^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}} \simeq \frac{1}{K_x^2}\frac{V_0}{a}$

$$\Delta J \sim \frac{e}{mc^2}\frac{K_y}{K_x^2}\frac{V_0}{a}, \tag{15}$$

was mit der in der Einleitung angegebenen Formel (2) gleichbedeutend ist. Von derselben Ordnung ist auch der Intensitätsunterschied in der von der Potentialschicht durchgelassenen Strahlung. Wenn $K_z \sim h/a$, gilt diese Abschätzung nicht mehr. ΔJ könnte dann in Spezialfällen wesentlich größer als (15) werden und läßt sich nur mehr bei genauer Kenntnis des Potentialverlaufs berechnen.

4. Die Streuung am Raumgitter.

a) Allgemeine Formeln. Bei der Berechnung der Elektronenstreuung an Raumgittern folgen wir im wesentlichen der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung von Bethe (l. c.) und verallgemeinern diese auf die relativistische Wellengleichung in gleicher Weise wie Hellmann (l. c.)[1]. Wir schreiben die Wellengleichung (4) in der Form:

$$\left\{\Delta + K^2 - W(x) - (\vec{F}, \operatorname{grad}) - i(\sigma[\vec{F}\operatorname{grad}])\right\}\psi = 0, \qquad (16)$$

wobei $W(x)$ und K durch (6) bzw. (7) und $\vec{F}$ durch

$$\vec{F} = \frac{e\vec{\mathfrak{E}}}{E - V + 2mc^2} \simeq \frac{e}{2mc^2}\vec{\mathfrak{E}}$$

gegeben ist[2]. Wir werden im folgenden $\vec{F}$ als Gradient darstellen:

$$\vec{F} = -\frac{h^2}{4m^2c^2}\operatorname{grad} C, \quad C = -\frac{4m^2c^2}{h^2}\left[\ln\left(1 + \frac{E - eV}{2m^2c^2}\right) - \frac{E}{2mc^2}\right] \simeq W. \qquad (17)$$

Die Differenz zwischen dem durch (7) gegebenen W und der Funktion C ist nach Potenzen von $(E - eV)/2mc^2$ entwickelt[3]:

$$W - C = -(E - eV)\left\{\frac{3}{2}\frac{(E - eV)}{2mc^2} + \frac{(E - eV)^2}{24m^2c^4} + \cdots\right\} \sim W \cdot O\left(\frac{v^2}{c^2}\right). \qquad (18)$$

Das Potential V hat die räumliche Periodizität des Gitters, wonach somit geschrieben werden kann:

$$W = \sum_g w_g e^{i(\vec{g},\vec{r})}, \quad C = \sum_g c_g e^{i(\vec{g},\vec{r})}; \quad c_g = w_g\left(1 + O\left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right), \qquad (19)$$

wobei $\vec{g}$ ein Fahrstrahl im Ewaldschen reziproken Gitter ist, dessen Grundvektoren $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ sind:

$$\vec{g} = 2\pi(g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3), \quad g_1 g_2 g_3 \text{ ganze Zahlen.}$$

Der Index g bedeutet natürlich stets ein Indextripel g_1, g_2, g_3.

---

[1]) Die Ausführungen in den folgenden Abschnitten a) und b) sind im wesentlichen eine Wiederholung der Betheschen und Hellmannschen Rechnungen (l. c.) und wurden daher sehr kurz gehalten. Sie sollen vor allem zur Festlegung der Bezeichnungen dienen. — [2]) Das Zeichen $\simeq$ bedeutet die unrelativistische Näherung. — [3]) $O(z)$ bedeutet „Größenordnung von z".

Für die Eigenfunktion ψ machen wir den Ansatz:

$$\psi = e^{i(\vec{k}_0, \vec{r})} \cdot \sum_g \psi_g e^{i(\vec{g}, \vec{r})} = \sum \psi_g e^{i(\vec{k}_g, \vec{r})}, \tag{20}$$

wobei $\vec{k}_g = \vec{k}_0 + \vec{g}$. $\vec{k}_0$ ist ein noch zu bestimmender Vektor, der aber in der Nähe des Ausbreitungsvektors $\vec{K}$ der einfallenden Welle liegt. Jedes ψ_g besteht noch aus zwei Komponenten ψ_g^α und ψ_g^β mit entgegengesetztem Spin. Setzen wir (19) und (20) in die Wellengleichung (10) ein, so erhalten wir die Fundamentalgleichung:

$$\psi_g (K^2 - w_0 - k_g^2) = \sum_{l \neq g} \left\{ w_l + \frac{h^2}{m^2 c^2} (\vec{l}, \vec{k}_{g-l}) c_h + i \frac{h^2}{m^2 c^2} (\sigma [\vec{l}, \vec{k}_{g-l}]) \right\} \psi_{g-l}, \tag{21}$$

die Beziehungen zwischen sämtlichen ψ_g aufstellt. Im allgemeinen sind aber nur eine Anzahl Partialwellen ψ_g — sagen wir n — stark angeregt, und zwar jene, für die $(K^2 - w_0 - k_g^2)$ möglichst klein ist. Es sind dies in bekannter Weise jene Werte g, für die der betreffende Gitterpunkt $\vec{g}$ im reziproken Gitter möglichst nahe an der Ausbreitungskugel liegt. Während Bethe und Hellmann auch die schwach angeregten Partialwellen angenähert berücksichtigen, wollen wir sie im folgenden Null setzen. Dies rechtfertigt sich dadurch, daß die Polarisationseffekte stets nur bei sehr großen Elektronengeschwindigkeiten auftreten ($v \sim c$); dann wird aber der Einfluß der Amplituden der schwachen Partialwellen verschwindend klein[1]). Es seien also $\psi_1 \ldots \psi_n$ die n starken Partialwellen, von denen eine — sagen wir ψ_1 — einen Ausbreitungsvektor $\vec{k}_1 \sim \vec{K}$ besitzt, der fast gleich dem Vektor K ist, so daß $g_1 = 0$ und $k_1 = k_0$ zu setzen ist. Die Gleichungen zwischen den ψ_i lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 (K^2 - \omega_0 - k_1^2) - \psi_2 W_{12} - \cdots - \psi_n W_{1n} &= 0, \\ -\psi_1 W_{21} + \psi_2 (K^2 - \omega_0 - k_2^2) - \cdots - \psi_n W_{2n} &= 0, \\ \vdots \\ -\psi_1 W_{n1} - \psi_2 W_{n2} - \cdots + \psi_n (K^2 - \omega_0 - k_n^2) &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

---

[1]) Die Größenordnung der Amplitude einer Partialwelle ist durch den Faktor $1/(K^2 - \omega_0 - k_g^2)$ gegeben, der dann, wenn $\vec{g}$ in der Nähe der Ausbreitungskugel liegt, etwa von der Ordnung $1/b^2$ ist, wobei b die Gitterkonstante im reziproken Gitter ist. Liegt aber $\vec{g}$ um eine Gitterkonstante weit von der Kugel ab, so wird der Faktor $\sim 1/(2Kb + b^2)$. Für $v \sim c$ ist aber $K \gg b$!

wobei bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} k_i &= k_0 + g_i, \\ W_{ik} &= w_{ik} + \frac{h^2}{m^2 c^2} c_{ik} (\vec{g}_k - \vec{g}_i, \vec{k}_k) + i \frac{h^2}{m^2 c^2} c_{ik} (\sigma [k_i, k_k]), \\ w_{ik} &= w_g, \\ c_{ik} &= c_g, \end{aligned}\right\} \quad \text{wenn } \vec{g} = \vec{g}_i - \vec{g}_k. \tag{23}$$

Da jede Amplitude ψ_i zwei Komponenten ψ_i^α und ψ_i^β besitzt, stellt das Gleichungssystem (20) ein System von $2n$ Gleichungen dar. Es zerfällt in zwei getrennte Systeme für die Funktionen $\psi_1^\alpha \ldots \psi_n^\alpha$ und $\psi_1^\beta \ldots \psi_n^\beta$ unter sich, wenn wir annehmen, daß alle n Ausbreitungsvektoren $\vec{k}_1 \ldots \vec{k}_n$ in einer Ebene liegen, was im folgenden stets zutreffen soll. Wir wählen nämlich dann die zur Spinkomponente σ_3 gehörige Achse senkrecht zu dieser Ebene, so daß wir setzen können:

$$(\sigma [k_i\, k_k]) = \sigma_3 |\vec{k}_i|\, |\vec{k}_k| \sin (\vec{k}_i \vec{k}_k),$$

wodurch sowohl für die ψ^α als auch für die ψ^β das Gleichungssystem (22) gilt, mit

$$W_{ik}^{\alpha,\beta} = w_{ik} + c_{ik} \frac{h^2}{m^2 c^2} (\vec{k}_k - \vec{k}_i, \vec{k}_k) \pm i\, c_{ik} \frac{h^2}{m^2 c^2} |\vec{k}_i|\, |\vec{k}_k| \sin (\vec{k}_i, \vec{k}_k),$$

wobei das obere Vorzeichen für ψ^α, das untere für ψ^β zu nehmen ist. Wir führen nun die Größen ein:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{ik} &= \frac{h^2}{m^2 c^2} (\vec{k}_i - \vec{k}_k, \vec{k}_i) \sim \frac{h^2}{m^2 c^2} [K^2 - (\vec{k}_k \vec{k}_i)], \\ \zeta_{ik} &= \frac{h^2}{m^2 c^2} |\vec{k}_i|\, |\vec{k}_k| \sin (k_i, k_k), \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

die bei Energien $< mc^2$ der Elektronen von der Ordnung $\sim v^2/c^2$ sind und deren Quadrate wir stets vernachlässigen werden. Da nach (18) und (19) die Differenz zwischen w_{ik} und c_{ik} von der gleichen Größenordnung wie η und ζ ist, dürfen wir schreiben:

$$W_{ik}^{\alpha,\beta} = w_{ik} (1 + \eta_{ik} \pm i \zeta_{ik}), \tag{25}$$

wobei wenigstens angenähert gilt:

$$W_{ik}^{\alpha,\beta} = (W_{ki}^{\alpha,\beta})^*. \tag{25a}$$

Mit (25) können wir somit die Gleichungen (22) für beide Spinrichtungen getrennt berechnen.

Die Lösbarkeitsbedingung von (22) ergibt eine Gleichung n-ten Grades für die nähere Bestimmung von $\vec{k}_0$, von dem wir bisher nur wissen, daß $k_0 \sim \vec{K}$ ist. Hierzu ist aber bereits ein Eingehen auf die Randbedingungen notwendig.

Wir nehmen daher an, der Kristall sei begrenzt von den Flächen $x = 0$ und $x = D$. Die Grenzbedingungen verlangen in der Diracschen Theorie, daß alle vier Komponenten der Eigenfunktion an den Grenzflächen stetig sind, sie verlangen hingegen keine Stetigkeit für die ersten Ableitungen. Drücken wir die beiden „kleinen" Funktionen φ^α, φ^β durch die hier allein verwendeten großen Funktionen ψ^α, ψ^β aus:

$$\varphi = \frac{h}{i} \frac{(\sigma, \operatorname{grad})}{E - eV + 2mc^2} \psi,$$

so sieht man, daß die Stetigkeitsforderung der φ identisch ist mit der Stetigkeitsforderung der ersten Ableitung der ψ, falls nur der Sprung von V an der Grenzfläche klein genug gegen $E + 2mc^2$ ist, was im allgemeinen wohl zutrifft. Die Grenzbedingungen haben daher die übliche Form

$$\Psi = \psi, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ für } x = 0 \text{ und } x = D, \tag{26}$$

wobei Ψ bzw. ψ die Summe aller Wellenfunktionen außerhalb bzw. innerhalb des Kristalls ist.

Da die Bedingungen (26) auf der ganzen Oberfläche gültig sein müssen, gelten sie getrennt für alle Partialwellen von Ψ und ψ, deren Ausbreitungsvektor die gleiche tangentiale Komponente hat. Da der Ausbreitungsvektor $k_1 = k_0$ von ψ_1 fast gleich $\vec{K}$ ist, stellt ψ_1 die Fortsetzung der einfallenden Welle

$$\Psi_0 = C_0 e^{i(\vec{K}, \vec{r})} \tag{27}$$

im Kristall dar, und es müssen wegen der Grenzbedingungen (26) die tangentialen Komponenten von $\vec{K}$ und $\vec{k}_0$ gleich sein, so daß nur noch die longitudinale Komponente k_{0x} verfügbar ist und so gewählt werden muß, daß die Lösbarkeitsbedingung von (22) erfüllt ist. Die Differenz der x-Komponenten von K und k_0 sei $d = K_x - k_{0x}$.

Dann ist der in (22) auftretende Faktor

$$K^2 - \omega_0 - k_i^2 = 2d\,|\vec{K}|\cos\vartheta_i + \xi_i, \quad \xi_i = \omega_0 - 2(\vec{K}, \vec{g}_i) - g_i^2, \tag{28}$$

wobei ϑ_i der Winkel ist, den k_i mit der x-Achse einschließt. (28) gilt bei Vernachlässigung von d gegen K_x. Die Gleichungen (22) können wir dann in der Form:

$$\sum_{k=1}^{n} (\delta_{ik} d - A_{ik})\, \psi_k = 0, \quad i = 1 \ldots n \tag{29}$$

schreiben, wobei

$$\left.\begin{aligned} A_{ik} &= \frac{1}{2\,|K|\cos\vartheta_i} W_{ik} \quad \text{für} \quad i \neq k, \\ A_{ii} &= \frac{\xi_i}{2\,|K|\cos\vartheta_i}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Jeder Wert d_i der n Wurzeln der Lösbarkeitsbedingung (Dispersionsgleichung der Elektronenwellen):

$$|\delta_{ik} d - A_{ik}| = 0 \tag{31}$$

definiert ein System von n Partialwellen ψ_k^i, $(k = 1 \ldots n)$ mit den Ausbreitungsvektoren $k_0^i + g_k$. Die sich tatsächlich einstellende Lösung ist eine Linearkombination aus den n Lösungen mit den Koeffizienten c_i, so daß die k-te Partialwelle die Form $\psi_k = \sum_i c_i \psi_k^i$ hat. Die Bestimmung der c_i geschieht durch die Grenzbedingungen für die ψ_k in der Weise, daß die ψ_k für $k = 2 \ldots n$ an ihrer Eintrittsseite[1]) verschwinden müssen, da ihnen dort keine Vakuumwelle korrespondiert,

$$\sum_{i=1}^{n} c_i \psi_k^i = 0, \quad k = 2 \ldots n \quad \text{für} \quad x = 0 \text{ oder } x = D, \tag{32}$$

während ψ_1 an seiner Eintrittsseite ($x = 0$) die Grenzbedingungen mit der einfallenden Welle Ψ_0 und der reflektierten Welle Ψ' erfüllen muß[2]):

$$\left.\begin{aligned} \Psi_0 + \Psi' &= \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_1^i \\ \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} + \frac{\partial \Psi'}{\partial x} &= \sum_{i=1}^{n} c_i \frac{\partial \psi_1^i}{\partial x} \end{aligned}\right\} \text{ für } x = 0.$$

Für die erste Gleichung können wir in derselben Näherung schreiben[3]), indem wir die reflektierte Welle gegen die einfallende vernachlässigen:

$$\Psi_0 = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_1^i \quad \text{für } x = 0. \tag{33}$$

An den Austrittsseiten hingegen entsprechen den ψ_k, $k = 1 \ldots n$, Vakuumwellen, und zwar gerade die Streuwellen, die ihre Fortsetzung im Vakuum darstellen und deren Intensität zu berechnen ist. In der hier gebrauchten Näherung ist ihre Intensität dieselbe wie die der Kristallwellen ψ_k, so daß wir uns darauf beschränken, letztere zu berechnen.

---

[1]) Unter Eintritts (Austritts-)seite einer Partialwelle ψ_k verstehen wir die Seite

$x = 0$ $(x = D)$, wenn $\overrightarrow{k_{kx}} > 0$,

$x = D$ $(x = 0)$, wenn $\overrightarrow{k_{kx}} < 0$.

[2]) Dies gibt zusammen mit (31) gerade $n + 1$ Gleichungen für die Größen: $c_1 \ldots c_n$ und für die Amplitude der reflektierten Welle Ψ'. — [3]) Bethe macht diese Approximation nicht, sondern unterscheidet die Amplituden der Wellen außen und innen durch den Faktor $(K_x + k_{0x})/2\, K_x$. Der Unterschied dieses Faktors gegen 1 ist aber schon von der Größenordnung der vernachlässigten Größen.

b) Fall zweier Kristallwellen. Für den Fall $n = 2$ werden die Rechnungen sehr einfach. Man unterscheidet dabei zwei Fälle, den Bragg-Fall und den Laue-Fall, je nachdem der Sekundärstrahl ψ_2 aus der oberen ($x = 0$) oder aus der unteren Fläche ($x = D$) heraustritt. Wir rechnen nur den ersteren, für welchen $\cos\vartheta_1 > 0$ und $\cos\vartheta_2 < 0$ und daher $A_{12}A_{21} < 0$. Man erhält dann aus (31)

$$d^{(1,2)} = A_{11} + \sqrt{|A_{12}A_{21}|}\,\{A \pm \sqrt{A^2-1}\}, \tag{34}$$

$$A = \frac{A_{22} - A_{11}}{2\sqrt{|A_{12}A_{21}|}} \tag{35}$$

und [1])

$$\psi_2^{1,2} = \psi_1^{1,2}\frac{A_{21}}{d^{1,2} - A_{22}} = \psi_1^{1,2}\sqrt{\left|\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}\right|}\,\{A \pm \sqrt{A^2-1}\}. \tag{36}$$

Die Grenzbedingungen (32) und (33) mit der einfallenden Welle (27) ergeben

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \sum_{i=1,2} c_i\psi_1^i = C_0 e^{i(\vec{k}_0,\vec{r})}\cdot\frac{\sqrt{A^2-1}\cos\omega(D-x) + iA\sin\omega(D-x)}{\sqrt{A^2-1}\cos\omega D + iA\sin\omega D}\\
\psi_2 &= \sum_{i=1,2} c_i\psi_2^i = C_0 e^{i(\vec{k}_2,\vec{r})}\cdot\sqrt{\left|\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}\right|}\cdot\frac{i\sin\omega(D-x)}{\sqrt{A^2-1}\cos\omega D + iA\sin\omega D}\\
\omega &= d^{(1)} - d^{(2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Für gewisse Werte von $|K|$ (Wellenzahl der einfallenden Elektronen) kann es vorkommen, daß die Werte d^1 und d^2 komplex werden; $d^{1,2} = d' \pm id''$. Dies bedeutet, daß die Amplituden der $\psi_1^{1,2}$, $\psi_2^{1,2}$ mit einem Exponentialfaktor $e^{\mp d''x}$ behaftet sind. Bei genügend dicker Schicht [$D \gg (d'')^{-1}$] wird die Grenzbedingung (32) somit nur dann erfüllbar, wenn jene Lösung verschwindet, die mit wachsendem x ansteigt: — $c_2 = 0$ —. Es bleibt dann nur die andere Lösung übrig, die nach dem Innern des Kristalls abklingt und daher die Welle *total reflektiert*. Die spektrale Breite dieser Selektivreflexion ist in Wellenzahlen:

$$\Delta k = \frac{2|W_{12}|}{|K|(1+\cos\vartheta)}\sqrt{\frac{|\cos\vartheta_2|}{|\cos\vartheta_1|}}, \qquad \vartheta \measuredangle (k_1, k_2). \tag{38}$$

Wir untersuchen nun den Unterschied der Resultate für die beiden Polarisationsrichtungen. Nach (25) äußert sich dieser Unterschied nur in einem Vorzeichenwechsel von ζ_{ik}, so daß wir die Abhängigkeit der Resultate von ζ_{ik} bestimmen müssen, wobei wir stets nur bis zur ersten Ordnung in ζ_{ik} gehen wollen. Man erkennt nach (30) und (25) leicht, daß die Lö-

[1]) A ist der sogenannte „Selektionsfehler" und wurde bei Bethe mit W bezeichnet.

sungen $d^{1,2}$ der Säkulargleichung (31) in erster Ordnung nicht von ζ_{ik} abhängen. Das Verhältnis der Partialwellen ψ_1^i und ψ_2^i hängt daher explizit nach (36) nur in folgender Weise von ζ_{ik} ab:

$$\frac{\psi_2^i}{\psi_1^i} = \frac{w_{21}(1+\eta \pm i\zeta_{12})}{2|K|\cos\vartheta_2 (d^i - A_{22})}, \qquad i = 1,2,$$

wobei das obere oder untere Vorzeichen für die verschiedenen Spinrichtungen α und β gilt. Die Amplitude von ψ_1^i wird immer durch die Amplitude des einfallenden Strahls bestimmt und ist daher unabhängig von der Spinorientierung. Man sieht dann sofort, daß die Intensität der Sekundärwelle

$$|\psi_2^i|^2 = |\psi_1^i|^2 \frac{|w_{21}|^2((1+\eta)^2 + \zeta_{12}^2)}{4K^2\cos^2\vartheta_2 |(d_i - A_{22})|^2}$$

unabhängig von dem Vorzeichen von ζ_{12} und damit von der Spinrichtung ist. In derselben Weise erkennt man die Unabhängigkeit von $|W_{12}|$ und somit der spektralen Breite der totalen Reflexion. Diese Unabhängigkeit gilt nur unter der Vernachlässigung der Quadrate von ζ und η, so daß wohl ein Intensitätsunterschied zwischen beiden Spinrichtungen von der Ordnung v^4/c^4 auftreten könnte, der aber, außer für Energien, die höher als mc^2 sind, unmeßbar klein ist, und wie eine nähere Untersuchung zeigt, nur bei Kristallen ohne Symmetriezentrum von Null verschieden ist (siehe hierzu Hellmann, l. c.).

c) Fall dreier Kristallwellen. Wir wenden uns nun der Berechnung des Falles mit drei stark angeregten Kristallwellen zu, da man, in Analogie mit der zweiten Bornschen Näherung, erwarten müßte, durch die Wechselwirkung der zwei Sekundärstrahlen stärkere Polarisationseffekte zu bekommen.

Man erhält zwei Sekundärstrahlen, wenn die Braggsche Reflexionsbedingung zufällig zugleich für zwei Netzebenen erfüllt ist. Dies trifft z. B. dann ein, wenn 1. der Primärstrahl in einer Ebene liegt, die eine Spiegelsymmetrieebene des Kristalls ist, oder 2. parallel zu einer zweizähligen Rotationssymmetrieachse einfällt. Wir wollen uns daher auf die Fälle beschränken, wo das Auftreten von zwei Sekundärstrahlen auf die genannten Symmetrien zurückführbar ist und nehmen außerdem noch an, daß Primärstrahl und beide Sekundärstrahlen in einer Ebene liegen, was bei Fall 2 immer der Fall ist und bei Fall 1 dann eintrifft, wenn die Reflexionsebene eines Sekundärstrahls senkrecht zur Spiegelebene steht. Es sind dann die Voraussetzungen des Zerfalls des Gleichungssystems (22) in zwei getrennte Systeme für die beiden Spinkomponenten gegeben, wenn die

Richtung der zur Spinkomponente σ_3 gehörigen Achse senkrecht zu der Ebene der drei Strahlen steht.

Man überzeugt sich wieder leicht, daß die Lösungen $d^{1,2,3}$ der Säkulargleichung (31) nicht von den ersten Potenzen der Größen ζ_{ik} abhängig sind. Die Koeffizienten der Gleichung dritten Grades sind außerdem reell, so daß ihre Lösung entweder folgende Struktur besitzt:

$$\begin{aligned} d^{(1)} &= d' + i\,d'' \\ d^{(2)} &= d' - i\,d'', \qquad d'' > 0, \\ d^{(3)} &= d''' \end{aligned} \tag{39}$$

wobei d', d'', d''' reelle Zahlen sind, oder eine Lösung mit nur reellen Wurzeln ist. Wir müssen noch folgende drei Fälle unterscheiden[1]): a) daß beide Sekundärstrahlen die Oberfläche $x = 0$ als Austrittsseite haben ($\cos\vartheta_2 < 0$, $\cos\vartheta_3 < 0$), b) daß nur ein Sekundärstrahl diese Eigenschaft hat ($\cos\vartheta_2/\cos\vartheta_3 < 0$), c) daß beide Sekundärstrahlen an der Seite $x = D$ herauskommen ($\cos\vartheta_2 > 0$, $\cos\vartheta_3 > 0$). Uns interessieren die Fälle der Totalreflexion an den Netzebenen, die nur bei a) und b) auftreten können und den Lösungstyp (39) voraussetzen. Im Fall a) kommt an der Unterseite $x = D$ gar kein Strahl heraus. Um die Grenzbedingung $\psi = 0$ an der Seite $x = D$ zu erfüllen, muß die Lösung $d^{(2)}$ mit nach innen wachsender Amplitude verschwinden und ebenso die Lösung $d^{(3)}$. Es bleibt allein die Lösung $d^{(1)}$ übrig. Im Fall b) werden alle drei Lösungen angeregt sein; da jedoch die Lösung $d^{(2)}$ an der Seite $x = D$ nicht übermäßig stark sein darf, wird sie an der Oberseite $x = 0$ wegen des Exponentialfaktors überhaupt verschwinden, so daß wir an der totalreflektierenden Seite $x = 0$ nur die Lösung $d^{(1)}$ und die reelle Lösung $d^{(3)}$ beachten müssen.

Wir denken uns nun die Gleichungen (29) für $\zeta_{ik} = 0$ gelöst, mit den Lösungen:

$$^0\psi_1^i,\ ^0\psi_2^i,\ ^0\psi_3^i,\ d^{(i)} \qquad i = 1, 2, 3,$$

wobei wir bemerken, daß im allgemeinen die Verhältnisse

$$\frac{^0\psi_k^i}{^0\psi_{k'}^i} = \Lambda_{kk'}^i \tag{40}$$

von der Größenordnung 1 sind. Nun können wir die Funktionen ψ_2^i und ψ_3^i bis zur ersten Ordnung in ζ_{ik} berechnen, wobei wir beachten, daß ψ_1^i stets unabhängig von ζ_{ik} durch die Grenzbedingungen mit der einfallenden

[1]) Obwohl auf Grund der Kristallsymmetrie die Richtungen der beiden Sekundärstrahlen gleichwertig sind, wird die Streuintensität ganz verschieden sein, wenn die Oberfläche des Kristalls nicht symmetrisch liegt.

Welle festgelegt ist und somit $\psi_1^i = {}^0\psi_1^i$ gilt. Zu diesem Zweck betrachten wir die ersten zwei Gleichungen von (29):

$$(d^{(0)} - A_{11})\,\psi_1^i - A_{12}\,\psi_2^i - A_{13}\,\psi_3^i = 0,$$
$$-A_{21}\,\psi_1^i + (d^{(0)} - A_{22})\,\psi_2^i - A_{23}\,\psi_3^i = 0.$$

Wenn wir die Funktionen $\psi_k^i - {}^0\psi_k^i$ als klein erster Ordnung betrachten, so erhalten wir unter Vernachlässigung der Größen, die in $(\psi_k^i - {}^0\psi_k^i)$, η_{ik}, ζ_{ik} quadratisch sind [man beachte die Definition (30) von A_{ik}]:

$$-w_{12}(\psi_2^i - {}^0\psi_2^i) - w_{13}(\psi_3^i - {}^0\psi_3^i) = \pm i\zeta_{12}w_{12}\,{}^0\psi_2^i \pm i\zeta_{13}w_{13}\,{}^0\psi_3^i,$$
$$(2d^{(0)}|K|\cos\vartheta_2 - \xi_2)(\psi_2^i - {}^0\psi_2^i) - w_{23}(\psi_3^i - {}^0\psi_3^i) = \pm i\zeta_{21}w_{21}\,{}^0\psi_1^i \pm i\zeta_{23}w_{23}\,{}^0\psi_3^i.$$

Das obere Vorzeichen gilt für die Spinkomponente α, das untere für die Komponente β. Bezeichnen wir nun den Wert von ψ_k^i für die Spinkomponente α und β mit ${}^\alpha\psi_k^i$ bzw. mit ${}^\beta\psi_k^i$, so kann man aus (41) folgende Ausdrücke berechnen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{{}^\alpha\psi_k^i - {}^0\psi_k^i}{{}^0\psi_k^i} = \Delta_k^i, \qquad \frac{{}^\beta\psi_k^i - {}^0\psi_k^i}{{}^0\psi_k^i} = -\Delta_k^i,\\
&\Delta_2^i = i\,\frac{\zeta_{21}\left[(1 - A_{32}^i) + \frac{w_{21}}{w_{23}}A_{12}^i\right] + \zeta_{23}A_{32}^i}{1 + \frac{1}{w_{23}}(2d^{(0)}|K|\cos\vartheta_2 - \xi_2)},\\
&\Delta_3^i = -i\,\frac{\zeta_{21}\left[(1 - A_{32}^i) + \frac{w_{21}}{w_{23}}A_{12}^i\right] + \zeta_{23}A_{32}^i}{1 + \frac{1}{w_{23}}(2d^{(0)}|K|\cos\vartheta_3 - \xi_2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Hierbei sind die infolge der Kristallsymmetrien geltenden Gleichungen

$$w_{12} = w_{13},\quad w_{23} = w_{32},\quad A_{12} = A_{13},\quad A_{23} = A_{32},$$
$$+\zeta_{12} = -\zeta_{13} = -\zeta_{21} = +\zeta_{31},\quad \zeta_{23} = -\zeta_{32},\quad \xi_2 = \xi_3$$

verwendet. Δ_2^i unterscheidet sich von Δ_3^i nur durch das Vorzeichen und durch den Wert von $\cos\vartheta_k$. Die Amplitude der Streuwelle ψ_k^i hängt somit von den Spinrichtungen ab, und zwar unterscheidet sich die Amplitude bei der Spinrichtung α von der bei der Spinrichtung β um den Bruchteil $2\,\Delta_k^i$. Der relative Unterschied in der Intensität der Welle ψ_k^i ist dann bei Vernachlässigung von Größen, die in ζ_{ik} quadratisch sind:

$$\Delta J_k^i = \frac{|{}^\alpha\psi_k^i|^2 - |{}^\beta\psi_k^i|^2}{|{}^0\psi_k^i|^2} = 4\,R(\Delta_k^i).$$

Er ist somit nur dann von Null verschieden, wenn Δ_k^i auch reelle Bestandteile hat. Im allgemeinen ist das stets der Fall und es ist sogar $O[R(\Delta)] \sim O[J(\Delta)]$. Für Kristalle mit Symmetriezentrum (w_{ik} reell und daher auch Λ_{kl}^i reell) trifft dies nur zu, wenn $d^{(i)}$ komplex ist, also im Gebiet der Totalreflexion. Dann ist aber wie oben ausgeführt im Falle a) an der totalreflektierenden Seite nur die Lösung $d^{(1)}$ und eventuell im Fall b) auch die reelle Lösung $d^{(3)}$ vorhanden, deren Anteil aber wegen der Realität von $d^{(3)}$ nichts zur Intensitätsänderung beiträgt. Im Falle a) sind also in der Totalreflexion die tatsächlichen Streuwellen identisch mit den Streuwellen ψ_2^1 und ψ_3^1 und die prozentuale Differenz ΔJ_2 und ΔJ_3 ihrer Intensitäten bei Spinumkehr ist

$$\Delta J_2 = 4\,R(\Delta_2^1), \quad \Delta J_3 = 4\,R(\Delta_3^1).$$

Im Falle b) müßte zur genauen Ausrechnung von ΔJ_k erst der Anteil der Lösung $d^{(1)}$ und $d^{(3)}$ aus den Grenzbedingungen errechnet werden. Jedenfalls gilt auch in diesem Falle die größenordnungsmäßige Abschätzung:

$$\Delta J_{2,3} = O(\zeta_{12}, \zeta_{23}) \sim O\left(\frac{h^2}{m^2 c^2} K^2 \sin(k_1, k_2)\right).$$

Man erkennt aus den Formeln (41), daß im Falle a) — beide Sekundärstrahlen werden total reflektiert — Δ_2^i und Δ_3^i entgegengesetztes Vorzeichen haben, so daß bei Spinumkehr der eine Sekundärstrahl verstärkt, der andere geschwächt wird.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Techn. Hochschule.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 49.)

Zur Konvergenzfrage gewisser Näherungslösungen der „äußeren" Gleichung des Zweizentrenproblems.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

(Eingegangen am 18. Dezember 1934.)

Es wird die Konvergenz gewisser früher angegebener Näherungslösungen der Wellengleichung des Wasserstoffmolekülions diskutiert und ein bestimmter Einwand seitens Herrn Jaffés gegen diese Lösungen zurückgewiesen. Die Entwicklung der Lösungen nach einem rationelleren Funktionensystem wird zum Schluß angedeutet.

In einer früheren Arbeit[1]) hat Verfasser eine Methode zur Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen des Wasserstoffmolekülions angegeben. Die Wellengleichung läßt sich bekanntlich in elliptischen Koordinaten α, β, φ in drei gewöhnliche Differentialgleichungen separieren,

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2} + m^2\right] h = 0, \tag{1a}$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}(1-\beta^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} - \frac{m^2}{1-\beta^2} + C\beta^2 + A\right] g = 0, \tag{1b}$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}(\alpha^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha} - \frac{m^2}{\alpha^2-1} - C\alpha^2 + B\alpha - A\right] f = 0, \tag{1c}$$

$$C = -\tfrac{1}{4}ER^2, \quad B = 2R. \tag{1d}$$

A ist dabei eine Separationskonstante, B und C hängen in der oben angegebenen Weise von der Energie E und dem Abstand R der beiden Kerne ab. E und R sind in den bekannten atomaren Einheiten $Rh = e^2/2\,a_H$ und a_H ausgedrückt.

Die Lösung der ersten Gleichung ist trivial, und über die Konvergenz der Lösungen der zweiten oder „inneren" Gleichung bei verschiedenen Näherungsverfahren herrscht kein Meinungsunterschied. Die dritte oder „äußere" Gleichung dagegen ist von verschiedenen Autoren hinsichtlich ihrer rationellen Behandlung und der Konvergenz angegebener Lösungen mehrmals diskutiert worden.

In einer Arbeit von Jaffé[2]) ist nun behauptet worden, daß die von mir angegebenen Lösungen dieser „äußeren" Gleichung außerhalb eines gewissen Gebietes nicht konvergent sind. Die Begründung dafür stützt sich auf ein

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — [2]) G. Jaffé, ebenda **87**, 535, 1934.

in der Jafféschen Arbeit herangezogenes Konvergenzkriterium, das aber auf meine Lösungen unrichtig angewandt ist. Die ganz außerordentlich schöne Übereinstimmung zwischen den von Jaffé und von mir berechneten Eigenwerten (siehe Tabelle S. 542 seiner Arbeit) wäre ja auch völlig unerklärbar, wenn die von mir gegebenen Lösungen divergent wären.

Der Fehler ist nicht schwer zu entdecken und wäre bei einer genaueren Analyse der wesensverschiedenen Grundlagen der meinigen und der Jafféschen Methode leicht zu vermeiden gewesen. Der in diesem Falle zu rasch gezogene Schluß scheint daher mit einer von vornherein wahrscheinlich weit verbreiteten Auffassung zusammenzuhängen, nach welcher Lösungen in der von mir angegebenen Form wegen des besonderen Baues der Differentialgleichung (1c) überhaupt nicht konvergent sein können. Ich nehme daher die Gelegenheit wahr, um die Zuverlässigkeit meines Verfahrens etwas breiter zu begründen und komme erst zum Schluß auf den Jafféschen Einwand zurück.

Wenn man in (1c) neue Variable einführt,

$$\left.\begin{aligned} f(\alpha) &= (\alpha^2-1)^{m/2}\, e^{-\sqrt{C}\,\alpha}\, y(x), \\ \alpha &= 1+\frac{x}{2\sqrt{C}},\quad 1\leqq\alpha\leqq\infty,\quad 0\leqq x\leqq\infty, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

so erhält man die Gleichung

$$(4\sqrt{C}\,x+x^2)\,y''+[(m+1-x)\,4\sqrt{C}+(2m+2-x)\,x]\,y'$$
$$+\left[\left(\frac{B}{2\sqrt{C}}-m-1\right)x+B-A-C-2\sqrt{C}\,(m+1)+m(m+1)\right]y=0. \tag{3}$$

Setzt man die Lösung dieser Gleichung in Form einer Potenzreihe an,

$$y=\sum_n c_n\,x^n, \tag{4}$$

so läßt sich die Gleichung im Nachbargebiet von $x=0$ für beliebige Werte von A, B und C befriedigen. Für die Entwicklungskoeffizienten erhalten wir eine dreigliedrige Rekursionsformel, aus welcher unter anderem folgt

$$\lim_{n\to\infty}\frac{c_{n+1}}{c_n}=-\frac{1}{4\sqrt{C}}, \tag{5}$$

so daß die Reihe nur im Gebiet

$$|x|<4\sqrt{C} \tag{6}$$

konvergiert.

Das ist alles eine wohlbekannte Folge aus der Existenz einer dritten singulären Stelle $x=-4\sqrt{C}$ der Gleichung (3). *Es folgt aber nicht daraus,*

daß jede Näherungslösung in Form einer Potenzreihe ohne weiteres divergent ist. Das hängt von der Art ab, in welcher die Entwicklungskoeffizienten bestimmt werden. Bringen wir z. B. durch Multiplikation mit $x^m (x+4\sqrt{C})^m e^{-x}$ Gleichung (3) auf die selbstadjungierte Form, setzen den Ausdruck (4) ein, multiplizieren mit einer beliebigen Potenz x^n und integrieren über das Grundgebiet $0 \leqq x \leqq \infty$, so erhalten wir ganz andere Beziehungen zwischen den Koeffizienten. Statt der dreigliedrigen Rekursionsformel der ersten Methode erhalten wir nun ein komplizierteres System von linearen Gleichungen. *Im Gegensatz zu den Rekursionsformeln der Potenzentwicklung um den Punkt $x = 0$ können diese Gleichungen nur dann befriedigt werden, wenn unter den Größen A, B und C eine Beziehung besteht,* d. h. wenn ihre Determinante gleich Null ist. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so müssen die durch die linearen Gleichungen bestimmten Entwicklungskoeffizienten im allgemeinen eine im ganzen Grundgebiet konvergente Reihe definieren. Das folgt aus allgemeinen Sätzen der Variationsrechnung, denn das Verfahren ist ja nichts anderes als die Ritzsche Variationsmethode.

Man kann aber die Rechnungen, ohne ihren durch das Variationsverfahren gegebenen Charakter zu ändern, sehr vereinfachen, wenn man die Lösungen nach einem System von Orthogonalfunktionen statt nach einfachen Potenzen entwickelt. In meinen früheren Rechnungen wurde gesetzt

$$\left.\begin{aligned} y &= \sum_n c_n\, y_n, \\ y_n &= \frac{(-1)^m}{\Pi(n-1)}\, L^m_{n-1}(x) = \sum_{k=0}^{n-m-1} \binom{n-1}{m+k} \frac{(-x)^k}{\Pi(k)}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei L^m_{n-1} die m-ten Ableitungen der bekannten Laguerre-Polynome sind. Beim Einsetzen in Gleichung (3) erhält man dann, indem man gewisse Differential- und Rekursionsformeln der obigen Polynome benutzt, die folgenden Rekursionsformeln für die Entwicklungskoeffizienten c_n,

$$\left[(2n-m-1)\left(\frac{B}{2\sqrt{C}}-n\right)+\left[B-C-A+(n-1)(m+1)-4\sqrt{C}\left(n-\frac{m+1}{2}\right)\right]\right] c_n$$

$$-(n-m-1)\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-(n-1)\right] c_{n-1} - n\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-(n-m)\right] c_{n+1} = 0. \tag{8}$$

Hier fängt nun gewöhnlich das Mißverständnis an. Weil die Funktionen $y_n(x)$ Polynome von wachsendem Grade sind, glaubt man, das Verfahren sei äquivalent mit der zuerst erwähnten Potenzreihenentwicklung im Nachbargebiet von $x = 0$. Das ist aber nicht der Fall. Im Gegensatz zu den einfachen Potenzen 1, x, x^2, ... haben sämtliche obigen Polynome

bei $x = 0$ einen von Null verschiedenen Grenzwert. Es handelt sich daher nicht um die Bevorzugung des Nachbargebietes von $x = 0$ oder überhaupt eines bestimmten kleineren Gebietes bei dieser Art der Annäherung, *sondern um eine gleichzeitige mittlere Annäherung im ganzen Grundgebiet.*

Wegen der Orthogonalitätseigenschaften der Polynome erhält man nämlich genau dieselben Gleichungen (8) durch ein, ein wenig modifiziertes, Ritzsches Verfahren. Trägt man nämlich den Ausdruck (7) in die Gleichung (3) ein, multipliziert mit $x^m e^{-x} y_n$ und integriert über das ganze Grundgebiet, so kommen die Gleichungen (8) heraus. Benutzt man dagegen bei der Multiplikation die richtige Dichtefunktion $x^m (x + 4\sqrt{C})^m e^{-x}$, die die Gleichung (3) selbstadjungiert macht, so bekommt man kompliziertere Gleichungen und eine kompliziertere, dafür aber *symmetrische* Säkulardeterminante. Mit Hilfe der dreigliedrigen Rekursionsformel der Polynome können wir aber die folgende Entwicklung heranziehen,

$$(x + 4\sqrt{C})^m \, y_n = \sum_{k=-m}^{m} a_k \, y_{n+k}. \tag{9}$$

Daraus folgt, daß sukzessive Multiplikation mit $x^m e^{-x} y_n$ oder $x^m (x + 4\sqrt{C})^m e^{-x} y_n$ bei nachheriger Integration über das Grundgebiet auf genau dasselbe hinauskommt. Das eine System von linearen Gleichungen kann aus dem anderen abgeleitet werden. Im Limes müssen sowohl die aus den Determinanten der beiden Gleichungssysteme abgeleiteten Eigenwertbeziehungen als die Reihenentwicklungen der Eigenfunktionen selbst einander genau entsprechen. Die Art der Annäherung bei der sukzessiven Heranziehung von neuen Gliedern der Entwicklung (7) darf aber in den beiden Fällen verschieden sein. So kann man z. B. beim Nullsetzen der einfacheren Determinante der Gleichungen (8) nicht behaupten, daß gewisse Eigenwertsgrößen sich *monoton* ihren Grenzwerten nähern, wie im Falle des unabgeänderten Ritzschen Verfahrens beim Nullsetzen einer symmetrischen Determinante.

Wir sehen aber auf jeden Fall, daß die benutzte Methode einem Variationsverfahren äquivalent und somit in schönster Ordnung ist, solange die herangezogenen konkurrierenden Funktionen im ganzen Grundgebiet stetig sind und den richtigen Randbedingungen genügen. Das ist bei den hier benutzten Funktionen ja der Fall.

Eine andere Sache ist es, daß die Lösungen nur in Ausnahmefällen absolut exakt sind. Das folgt ohne weiteres daraus, daß die exakten Lösungen im allgemeinen eine Singularität im Punkte $x = -4\sqrt{C}$ der Differentialgleichung haben, welcher wir bei der obigen Behandlungsweise nicht Rech-

nung tragen können. In diesem Punkte sind daher die durch das obige Verfahren definierten Näherungslösungen von den exakten Lösungen gänzlich verschieden. Das hindert aber nicht, daß sie im Grundgebiet außerordentlich gut übereinstimmen können.

Wir kommen nun auf den von Jaffé gemachten Einwand zurück. Er behauptet, meine Lösungen seien nur in einem engeren Gebiete konvergent, nämlich bei den hier benutzten Bezeichnungen im Gebiete

$$\alpha < 1 + \frac{1}{2\sqrt{C}} \quad \text{oder} \quad x < 1, \tag{10}$$

und bemerkt kurz dazu: „Das folgt aus einer Untersuchung des asymptotischen Verhaltens der Differenzengleichungen (14d) und (15) bei Hylleraas".

Schon die feste Lage dieser angeblichen oberen Grenze von x, ohne Bezug auf die mit C veränderliche singuläre Stelle $x = -4\sqrt{C}$ der Differentialgleichung zeigt deutlich, daß es sich um einen Fehlschluß handelt. Dies läßt sich aber auch leicht direkt zeigen. Aus Gleichung (8) folgt, daß der asymptotische Wert von c_{n+1}/c_n folgendermaßen bestimmt ist

$$\lim_{n\to\infty}\left[\left(\frac{c_{n+1}}{c_n}\right)^2 - \left(2 + \frac{m+2+4\sqrt{C}}{n}\right)\frac{c_{n+1}}{c_n} + 1 + \frac{2}{n}\right] = 0, \tag{11}$$

also

$$\lim_{n\to\infty}\frac{c_{n+1}}{c_n} = 1 \pm \sqrt{\frac{m+4\sqrt{C}}{n}}. \tag{12}$$

Das untere Vorzeichen entspricht den beim Variationsverfahren erhaltenen Lösungen. Nach einem bekannten Konvergenzkriterium konvergiert dann eine Reihe

$$y = \sum_n c_n y_n, \tag{13}$$

wenn

$$\lim_{n\to\infty}\left|\frac{y_{n+1}}{y_n}\right| \leqq 1 + \sqrt{\frac{b}{n}}, \quad b < m + 4\sqrt{C}. \tag{14}$$

Jaffés Behauptung ist daher mit einer Verwechslung des Funktionenwertes eines $y_n(x)$ bei gegebenen x mit der einfachen Potenz x^{n-m-1} völlig äquivalent.

Ich möchte hier zugleich vor einer anderen, etwas ähnlichen und naheliegenden Denkweise warnen. Die $y_n(x)$ sind ja Polynome von wachsendem Grade, in denen bei hinreichend großem x die Potenz x^{n-m-1} schließlich überwiegt. Bei irgendwelchem n kann daher das Verhältnis y_{n+1}/y_n größer als 1 gemacht werden, und man könnte meinen, die Konvergenz gehe schließlich verloren. Eine derartige Deutung ist vollkommen falsch.

Wir haben die Konvergenz bei einem *gegebenen*, sonst aber beliebig großen Wert von x zu untersuchen. Dann ist das Resultat folgendes: Die ersten $y_n(x)$ machen zunächst einige Oszillationen und werden bei größeren x hauptsächlich durch die höchste Potenz gegeben. Bei wachsendem n, sei x noch so groß, erreichen aber die Oszillationen schließlich auch diesen festen Punkt x, und die höchste Potenz n^{n-m-1} spielt nicht mehr die überwiegende Rolle.

Wir haben kurz gesprochen die Funktionenwerte der asymptotischen Eigenfunktionen bei $n \to \infty$ und beim festen x zu untersuchen, um die Konvergenzfrage zu entscheiden. Ich benutze zu diesem Zwecke den Ausdruck (7a) für die Funktionen $y_n(x)$.

Man erhält bei $n \to \infty$ die asymptotische Darstellung

$$y_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k n^{m+k}}{\Pi(k)\,\Pi(m+k)} = \left(\frac{n}{x}\right)^{m/2} J_m(2\sqrt{nx})$$

$$= \frac{n^{m/2}}{\pi^{3/4} x^{m/2+1/4}} \cos\left(2\sqrt{nx} - \frac{m}{2}\pi - \frac{\pi}{4}\right). \tag{15}$$

Zur Entscheidung der Konvergenzfrage wird es genügen, die $y_n(x)$ durch ihre positiven Maximalwerte, d. h. den Kosinus durch 1 zu ersetzen. Wir erhalten dann

$$\lim_{n\to\infty} \frac{(y_{n+1})_{\max}}{(y_n)_{\max}} = \left(\frac{n+1}{n}\right)^{m/2} = 1 + \frac{m}{2n} < 1 + \sqrt{\frac{b}{n}}, \tag{16}$$

wodurch nach (13) die Konvergenz bei nicht verschwindendem x bewiesen ist. Im Falle $x = 0$ haben wir einfach

$$y_n(0) = \frac{\Pi(n-1)}{\Pi(n-1-m)\,\Pi(m)}, \quad \lim_{n\to\infty} \frac{y_{n+1}}{y_n} = \frac{n}{n-m} = 1 + \frac{m}{n}, \tag{17}$$

welches auf dasselbe hinauskommt.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer rationelleren Behandlung der Gleichung (3) soll noch folgendes bemerkt werden. Bei $C \to \infty$ sind die Lösungen die schon angegebenen Laguerre-Polynome L_{n-1}^m. Bei $C \to 0$ erhält man dagegen für den Fall $A \to l(l+1)$ die Lösungen $x^{l-m} L_{n+l}^{2l+1}$. Es wäre nun sehr vorteilhaft, wenn man Funktionen angeben könnte, die mit den L_{n-1}^m bei $C \to \infty$ beginnend bei abnehmendem C bis $C = 0$ in die andere Art von Polynomen, $x^{l-m} L_{n+l}^{2l+1}$, übergehen könnten. Man würde dann für sämtliche Werte von C, d. h. für sämtliche Abstände R zweckmäßige Lösungen erster Näherung haben, die für die Behandlung des Molekülproblems im allgemeinen sehr nützlich wären und speziell eine recht befriedigende Berechnung der Eigenwerte erster Näherung bei be-

liebigen Kernabständen gestatten würden. Nehmen wir weiter an, die Funktionen wiesen in $x = -4\sqrt{C}$ geeignete Singularitäten auf, so würde man durch Reihenentwicklung nach diesen Funktionen die Lösungen der Gleichung (3) bei sämtlichen Kernabständen R absolut exakt darstellen können.

Derartige Funktionen sind leicht anzugeben. Wir bezeichnen nun mit n die Anzahl der Knoten einer solchen Näherungslösung y_n. Setzt man z. B.

$$y_n = x^{-m}(x+4\sqrt{C})^{-(l+1)} e^x \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} x^{n+m}(x+4\sqrt{C})^{2l+1-m} e^{-x}, \quad (18)$$

so werden diese Funktionen bei $C \to \infty$ und $C \to 0$ bzw. bis auf numerische Faktoren in

$$\left.\begin{aligned} & x^{-m} e^x \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} x^{n+m} e^{-x} \sim L^m_{n+m}, \\ \text{und} \quad & x^{l-m} x^{-(2l+1)} e^x \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} x^{n+2l+1} e^{-x} \sim x^{l-m} L^{2l+1}_{n+2l+1}, \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

übergehen. Sie enthalten weiter negative Potenzen von $x + 4\sqrt{C}$, so daß eine Reihenentwicklung nach diesen Funktionen jeder Art von Singularität einer exakten Lösung im Punkte $x = -4\sqrt{C}$ angepaßt werden kann.

Über die praktische Anwendung der Funktionen (18) ist vorläufig nur zu sagen, daß sie bedeutende Schwierigkeiten bereitet. Die Funktionen haben einen komplizierten Bau und befriedigen, wie es scheint, keine Eigenwertgleichung zweiter Ordnung. Es ist mir noch nicht gelungen, weder nach der „Rekursionsmethode" noch der „Integrationsmethode", die ich beide hier besprochen habe, übersichtliche und praktisch brauchbare Formeln für die Koeffizienten der linearen Gleichungen oder der Elemente ihrer Säkulardeterminante anzugeben.

Irgendwie in dieser Richtung müssen aber die mathematischen Methoden auf die Behandlung von Zwei- oder Mehrzentrenproblemen erweitert werden, soll eine vollkommenere Beschreibung der Molekularkräfte bei wechselnden Kernabständen ermöglicht werden. Auch für die Berechnung der atomaren Spektralterme wäre ein solcher Fortschritt sehr wichtig, denn der Polarisationseffekt kommt gerade dadurch zustande, daß Atomkern und Elektronen des Atomrumpfes in jedem Augenblick als ein Mehrzentrensystem wirken und daß sie bezüglich ihrer Wechselwirkung mit dem Leuchtelektron nicht ohne erhebliche Fehler durch eine mittlere Ladungswolke ersetzt werden dürfen.

Bergen, Chr. Michelsens Institutt, Dezember 1934.

Vergleichende Messungen an Ultra- und γ-Strahlen mit Ionisationskammer und Zählrohr.

Von **Richard Hilgert** in Heidelberg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1934.)

Durch Parallelmessungen der Absorption der Ultrastrahlung mit der Ionisationskammer und dem Zählrohr unter vielfach variierten Bedingungen wurde der Einfluß der Sekundärstrahlung auf die beiden Meßweisen untersucht und konnte teilweise gedeutet werden. Auch mit Ra-γ-Strahlen wurden ähnliche Parallelmessungen angestellt.

1. Ziel der Untersuchung. Ursprünglich sollte das differentiale Ionisationsvermögen (Zahl der Ionenpaare je cm Normalluft) der korpuskularen Ultrastrahlen bestimmt werden, und zwar nach der Methode, die zu einer Abschätzung von Bothe und Kolhörster[1]) schon in der Arbeit benutzt wurde, welche den Nachweis der energiereichen Ultra-Korpuskularstrahlung erbrachte: man bestimmt die Zahl n der in ein Geiger-Müller-Zählrohr eintretenden Teilchen, entnimmt aus Ionisationsmessungen die Zahl der im Zählrohrvolumen in derselben Zeit erzeugten Ionenpaare J und kann dann mit Hilfe der mittleren Bahnlänge $\bar{s}$ der Teilchen im Zählrohr das differentiale Ionisationsvermögen i in Ionenpaare/cm ausrechnen:

$$i = \frac{J}{n\bar{s}}.$$

Diese mittlere Bahnlänge wurde von Bothe und Kolhörster mit 7 cm offenbar überschätzt. Eine genauere geometrische Mittelung (vgl. weiter unten Ziff. 9) ergibt nur 4,2 cm, und damit erhöht sich der von Bothe und Kolhörster angegebene Wert von $i = 90$ auf 150. Grundsätzlich auf demselben Wege, aber mit sorgfältigerer Berücksichtigung der Geometrie der Anordnung fanden inzwischen Kolhörster und Tuwim[2]) $i = 135$. Johnson[3]) gibt sogar den noch höheren Wert von 165 für das differentiale Ionisationsvermögen an. Die letzte Berechnung dieser Art ist von Regener[4]) und liefert den Wert $i = 103$. Aus dem Energieverlust der Ultrastrahlen in Blei, den Anderson[5]) in der Wilson-Kammer beobachtet hat, berechnet er für i den Wert 120 bis 140. Messerschmidt[6]) berechnet aus Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung i zu 110, während

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929. — [2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ebenda **73**, 130, 1932. — [3]) Th. H. Johnson, Journ. Frankl. Inst. **214**, 665, 1932. — [4]) E. Regener u. G. Pfotzer, Phys. ZS. **35**, 779, 1934. — [5]) Carl D. Anderson, Phys. Rev. **44**, 406, 1933. — [6]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.

Evans und Neher[1]) auch auf Grund von Schwankungsmessungen als obere Grenze für i 70 bis 80 angeben. Durch Auszählen von Nebelspuren bestimmte man die differentiale Ionisation der Ultraelektronen[2]) zu 19 bis 40 Ionenpaare/cm; diese Werte geben jedoch nur das differentiale „*primäre*" Ionisationsvermögen an, d. h. die durch die Primärstrahlung unmittelbar erzeugten Ionen unter Ausschluß derjenigen, die erst die abgespaltenen Elektronen ihrerseits erzeugen und welche die Wilson-Kammer schwer zu trennen vermag.

Nach Entdeckung der zweifellos durch Sekundärstrahlen hervorgerufenen „Übergangseffekte"[3]) mußte nun der Verdacht entstehen, daß solche Messungen durch Sekundärstrahlen leicht gefälscht werden, indem ein gemeinsam mit seinem Primärstrahl in das Instrument eintretender Sekundärstrahl zwar von der Ionisationskammer, nicht aber vom Zählrohr registriert wird[4]). Diesen Einfluß konnte man anfangs noch durch geeignete Geometrie auszuschalten hoffen. Dann zeigten aber die Versuche von Rossi[5]) und Blackett[6]), um deren Deutung sich auch Bhabha[7]) bemüht hat, daß die Dinge noch viel verwickelter liegen; man hat es höchstwahrscheinlich mit drei genetisch zusammenhängenden Strahlarten zu tun, wovon die primäre und tertiäre so gut wie sicher korpuskular sind, während die Sekundärstrahlung eine nichtionisierende, z. B. eine γ-Strahlung sein könnte. Hiernach erschien es zweifelhaft, ob das ursprüngliche Ziel auf dem eingeschlagenen Wege erreicht werden konnte. Daher sollen die hier mitgeteilten Messungen in erster Linie als ein Vergleich der beiden Meßmethoden unter verschiedenen Meßbedingungen gewertet werden. Der Anschaulichkeit halber soll jedoch auch mit dem „scheinbaren differentialen Ionisierungsvermögen" gerechnet werden, wie es sich unter der (im allgemeinen nicht zutreffenden) Annahme von nur Einzelstrahlen aus den Versuchen berechnen läßt.

Unter einem „Mehrfachstrahl" soll hier ganz allgemein eine Gruppe genetisch zusammenhängender, daher gleichzeitiger Strahlen verstanden werden, gleichgültig, welcher Art diese sind und ob einer davon als „auslösender" Strahl anzusehen ist.

---

[1]) R. D. Evans u. H. V. Neher, Phys. Rev. **45**, 144, 1934. — [2]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929; G. L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932; P. Kunze, ZS. f. Phys. **83**, 1, 1933. — [3]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerl. Beitr. **20**, 12, 1928; E. Steinke, ZS. f. Phys. **50**, 793, 1928. — [4]) W. Bothe, Convegno di Fisica Nucl. Rom 1931 (S. 153). — [5]) B. Rossi, Helv. Phys. Acta **6**, 440, 1933. — [6]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933; C. Gilbert, ebenda **144**, 559, 1934. — [7]) H. J. Bhabha, ZS. f. Phys. **86**, 120, 1933.

Die Apparatur.

2. Die Ionisationskammer (Fig. 1). Zur Messung der Ionisation wurde eine Druckkammer benutzt. Sie bestand aus einem 2 mm starken Messingrohr von 7 cm Durchmesser und 17 cm Länge (innen), das an den beiden Enden mit 6 mm starken Messingflanschen mit Gummidichtung abgeschlossen war. Als Füllgas wurde zuerst Luft von 11,0 at (bei 0^0 C) und später, wegen der besseren Sättigung bei höheren Drucken[1]), Stickstoff von 11,03 at (bei 0^0 C) benutzt. Zur Abschirmung der radioaktiven Wandstrahlung war ein zylindrisches Drahtnetz aus verzinktem Eisendraht eingebaut, das einen Durchmesser von 5 cm und eine Länge von 15 cm hatte und somit einen Meßraum von 295 cm^3 abgrenzte. Die zentrale Auffangelektrode — ein Messingrohr von 2 mm Außendurchmesser — war mit der Nadel eines Lindemann-Elektrometers verbunden. Das Gehäuse der Kammer und das Schutzrohr waren geerdet. An dem Netz lag im allgemeinen eine Spannung von 207 Volt, die zwei „Pertrix" - Anodenbatterien entnommen wurde und hinreichend konstant war.

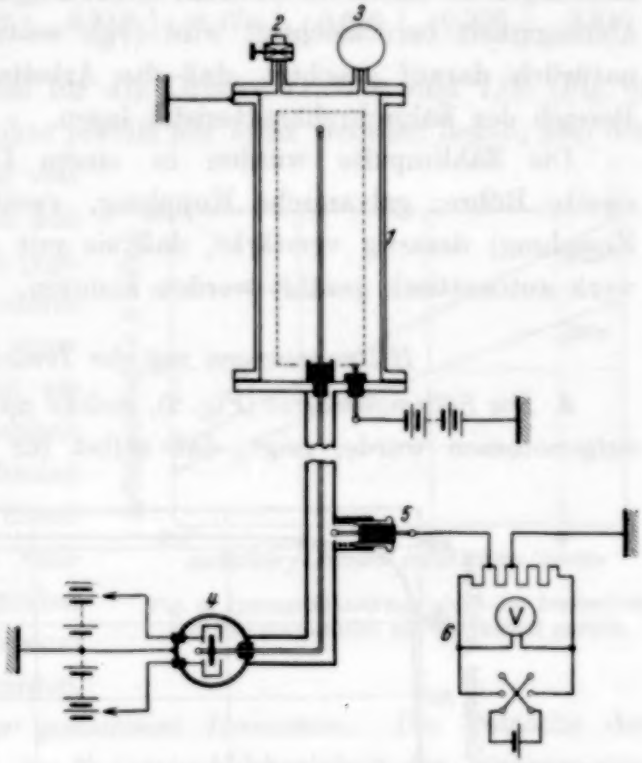


Fig. 1. Ionisationskammer und Elektrometer.
1 Ionisationskammer. 2 Ventil. 3 Manometer.
4 Lindemann-Elektrometer. 5 Aufladekontakt.
6 Eichanordnung.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. Die Kapazität des Auffangsystems wurde nach der Methode von Wulf[2]) zu 12,9 cm bestimmt.

3. Zählrohr und Verstärker. Das für die Hauptversuche benutzte Geiger-Müller-Zählrohr Z_1 sowie die für Hilfsmessungen benutzten Zählrohre Z_6 und Z_7 hatten 5 cm Innendurchmesser und 20 cm Länge; sie

[1]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **27**, 542, 1926; **38**, 1704, 1931. — [2]) Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 353, 1925.

waren aus 2 mm starkem Zinkrohr hergestellt und an den Enden mit Ebonitstopfen verschlossen, an welchen axial noch Schutzelektroden befestigt waren, die 2,5 cm in die Zählrohre ragten und aus 2,5 mm starkem, durchbohrtem Messingdraht hergestellt waren. Die Schutzelektroden trugen den Zähldraht aus 0,1 mm dickem Al-Draht; die wirksame Zählrohrlänge betrug somit 15 cm. Zählrohr und Ionisationskammer hatten somit genau gleiche Form und Abmessungen, und auch das Wandmaterial konnte praktisch als gleich angesehen werden. Daher können die Ionisationsmessungen als solche im Zählrohr selbst aufgefaßt werden, wenn die Druckabhängigkeit berücksichtigt wird (vgl. weiter unten Ziff. 6). Es wurde natürlich darauf geachtet, daß die Arbeitsspannungen im horizontalen Bereich der Zählrohrcharakteristik lagen.

Die Zählimpulse wurden in einem Dreiröhrenverstärker (erste—zweite Röhre: galvanische Kopplung, zweite—dritte Röhre: kapazitive Kopplung) derartig verstärkt, daß sie mit einem mechanischen Addierwerk automatisch gezählt werden konnten.

Hilfsmessungen mit der Ionisationskammer.

4. Die Sättigungskurve (Fig. 2), welche mit zusätzlicher Ra-γ-Strahlung aufgenommen wurde, zeigt, daß selbst für das Zehnfache der größten,

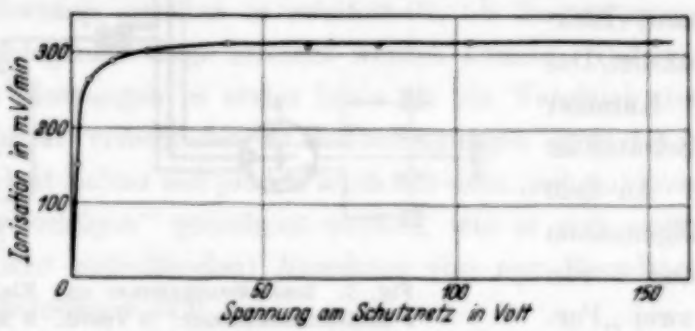


Fig. 2. Sättigungskurve. Ultrastrahlung + Ra-γ-Strahlung gemessen in Ionisationskammer mit Luftfüllung (11,9 at).

später benutzten Intensität schon bei 100 Volt Spannung am Schutznetz ausreichende Sättigung vorhanden ist; die Hauptmessungen wurden mit 207 Volt ausgeführt.

5. Intensitätsabhängigkeit der gemessenen Ionisation. Bei sieben verschiedenen Drucken in der mit Stickstoff gefüllten Kammer (0,88 bis 11,03 at) wurde der Ionisationsstrom in Abhängigkeit von der einfallenden Intensität gemessen. Die kleinste Intensität war Ultrastrahlung + Umgebungsstrahlung; als zusätzliche Strahlungsquellen dienten geeichte Radiumpräparate. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Druck at	0,88	1,63	3,70	5,43	7,05	9,17	11,03
γ-Intensität willk. Einh.	Aufladegeschwindigkeit in mV/min						
0	3,66	3,83	3,17	3,21	3,66	4,29	4,95
6,4					7,47	8,75	10,27
10,8					10,26	12,24	13,96
17,2	5,34	6,68	8,53	11,46	14,07	16,76	19,49
60,7	9,03	12,58	22,40	32,24			
tg α	0,089	0,142	0,318	0,478	0,606	0,726	0,846

Aus den Kurvenbeispielen für die Drucke 11,03 at und 7,05 (Fig. 3) ersieht man, daß die Meßpunkte jeweils auf einer Geraden liegen, also der gemessene Strom exakt linear von der Intensität abhängt. Nach den guten Sättigungsverhältnissen (vgl. Ziff. 4) war kaum etwas anderes zu erwarten. Die Neigung einer solchen Geraden (tg α) kann als relatives Maß der Empfindlichkeit der Kammer bei dem betreffenden Druck dienen. Nur mit dieser Empfindlichkeit, nicht dem Nulleffekt, werden wir es im folgenden zu tun haben, da nur Differenzmessungen ausgeführt wurden.

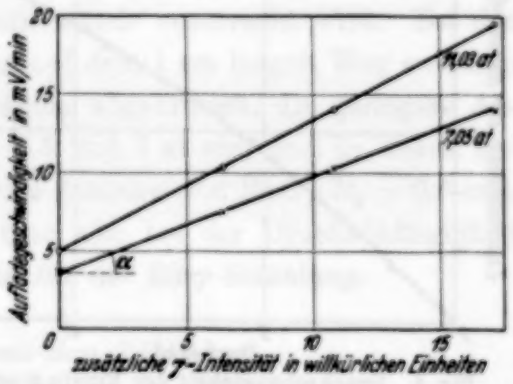


Fig. 3. Intensitätsabhängigkeit der Ionisation. Ionisationskammer mit Stickstoff gefüllt.

6. Druckabhängigkeit der gemessenen Ionisation. Die Tatsache der Sättigung (vgl. Ziff. 4) und der linearen Abhängigkeit des Stromes von der Intensität (vgl. Ziff. 5) besagt noch nicht, daß alle erzeugten Ionen zur Messung gelangen. Es besteht noch die Erscheinung der „Anfangswiedervereinigung" [initial recombination; z. B. A. H. Compton[1])], welche auch durch wesentlich stärkere Felder im Ionisationsraum nicht aufgehoben werden kann und welche mit dem Druck ziemlich rasch zunimmt, so daß die in voriger Ziffer definierte „Empfindlichkeit" der Kammer nicht proportional dem Druck zu sein braucht. Die Druckabhängigkeit der Empfindlichkeit (tg α nach Tabelle 1) ist in Fig. 4 wiedergegeben; sie ist von

[1]) A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, Phys. Rev. **38**, 1565, 1931; **39**, 873, 1932; B. Gross, ZS. f. Phys. **78**, 271, 1932. Nach Gross hätte allerdings der Einfluß des Druckes auf die Ionenkonstanten die größere Bedeutung für den verlangsamten Anstieg der Druck-Ionisationskurve.

der schon verschiedentlich festgestellten Art und läßt deutlich den Stromausfall bei höheren Drucken erkennen. Aus der Kurve ist abzulesen, daß in Stickstoff von 11,03 at der Strom 8,9mal größer ist als bei 1 at, und zwar für alle in Betracht kommenden Intensitäten.

Um die mit Stickstoffüllung gemessenen Ionisationswerte auch auf Luft von Normaldruck umrechnen zu können, wurde noch eine Vergleichsmessung für die Ionisation in Stickstoff von 0,88 at und Luft von 0,895 at mit einem Ra-Präparat gemacht. Auf Normaldruck umgerechnet war die Ionisation in Stickstoff: $(22{,}15 \pm 0{,}18)$ mV/min und in Luft: $(22{,}25 \pm 0{,}23)$ mV/min. Die beiden Werte stimmen praktisch überein, wie man es auch einem Diagramm von Broxon[1]) entnehmen kann, obwohl derselbe Verfasser in der gleichen Arbeit angibt, daß für alle Drucke von 0,82 bis 167 at die Ionisation in Stickstoff größer gewesen sei als in Luft vom gleichen Druck. Aus der Dichteabhängigkeit der Ionisation von β-Strahlen[2]) wäre umgekehrt in Stickstoff eine etwas kleinere Ionisation (bis zu 3%) als in Luft zu erwarten. Für die Auswertung der vorliegenden Messungen kann man die beiden Werte also gleichsetzen.

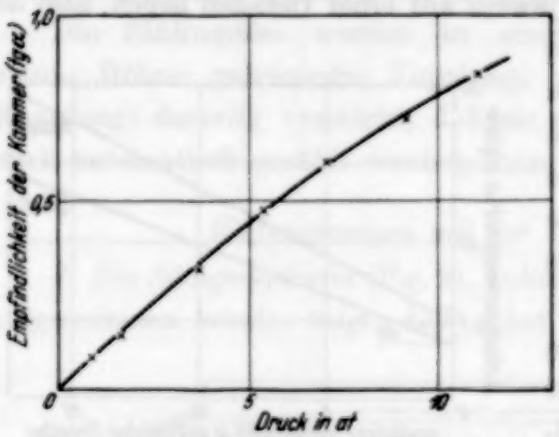


Fig. 4. Druckabhängigkeit der Empfindlichkeit. Ra-γ-Strahlung, Ionisationskammer mit Stickstoff gefüllt.

Um die wenigen mit *Luft*füllung gemessenen Ionisationswerte auf Atmosphärendruck umzurechnen, hat man nach Schindlers Messungen[3]) durch 7,7 zu dividieren (statt 8,9 für Stickstoff). Die Temperaturabhängigkeit der Ionisation[4]) brauchte für die während der Messungen aufgetretenen Temperaturschwankungen bei den benutzten Drucken nicht berücksichtigt zu werden. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren und der Kapazität des Systems (vgl. Ziff. 2) ergibt sich die absolute Empfindlichkeit der Ionisationskammer: 1 mV entspricht $10{,}08 \cdot 10^3$ Ionenpaaren bei Stickstoffüllung von 11,03 at, $11{,}66 \cdot 10^3$ Ionenpaaren bei Luftfüllung von 11,00 at.

---

[1]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **38**, 1704, 1931; Fig. 1. — [2]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität. S. 196. — [3]) H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931, Fig. 4. — [4]) A. H. Compton u. Mitarbeiter, a. a. O.; B. Gross, ZS. f. Phys. **80**, 125, 1933; K. Wolff, ebenda **75**, 570, 1932.

Die Druckabhängigkeit des *Nulleffektes* (Ultrastrahlung + Restgang)[1]) ist weniger übersichtlich (Fig. 5). Durch die Meßpunkte für Drucke > 7 at kann man eine glatte Kurve legen, die durch den Nullpunkt geht und deren Ordinaten zu den Ordinaten der Ra-γ-Kurve (Fig. 4) in einem konstanten Verhältnis stehen. Nach niedrigeren Drucken nimmt die Ionisation weniger stark ab, um schließlich wieder anzusteigen. Dieses Verhalten ist auf den neben der Ultrastrahlung wirksamen Restgang zurückzuführen, der überwiegend durch α-Strahlung der Kammerwände verursacht wird. Bei den Drucken > 7 at werden die α-Strahlen auf dem 1 cm langen Weg zwischen Kammerwand und Schutznetz vollständig abgebremst; die geringere Abnahme der Ionisation setzt zwischen 5,5 und 7 at ein, und in diesen Bereich fällt die maximale Reichweite der α-Strahlen von RaC' ($R_0 = 6{,}6$ cm). Für die Ultrastrahlung selbst kann man also bei der Druckabhängigkeit mit dem gleichen Faktor rechnen wie für die Ra-γ-Strahlung.

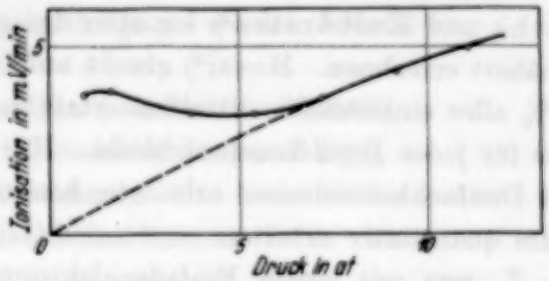


Fig. 5. Druckabhängigkeit der Ionisation. Ultrastrahlung + Restgang; Ionisationskammer mit Stickstoff gefüllt.

Hilfsmessungen mit dem Zählrohr.

7. Abhängigkeit der Ausschlagszahl von der Intensität. Bei größeren zusätzlichen γ-Intensitäten erwies sich die vom Zählwerk angezeigte Ausschlagszahl nicht mehr als streng linear von der Intensität abhängig, es wurden Ausschläge ausgelassen. Die hiernach berechnete Korrektion[2]) betrug bei den Hauptmessungen einige Prozente.

8. Prüfung der Empfindlichkeit des Zählrohres. Unter der „Empfindlichkeit" des Zählrohres soll verstanden werden: der Bruchteil der das Zählrohrvolumen durchquerenden Teilchen, welchen das Zählrohr anzeigt. Um die Empfindlichkeit des bei den Hauptmessungen benutzten Zählrohres Z_1 zu bestimmen, wurden zwei weitere Zählrohre Z_6 und Z_7 von gleichen Abmessungen über bzw. unter ihm so angeordnet, daß die drei Zählrohrachsen in einer vertikalen Ebene lagen. Zeigen bei dieser Anordnung der Zählrohre die beiden äußeren eine Koinzidenz an, so muß

[1]) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931; E. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932; P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933; J. A. Priebsch, ebenda **85**, 448, 1933. — [2]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

bei geradlinigen Strahlen auch das mittlere stets einen Ausschlag geben, wenn es auf *jedes* hindurchgehende Teilchen anspricht. Geiger und Müller[1]) hielten auf Grund ihrer Beobachtungen von Doppelkoinzidenzen zweier koaxialer Zählrohre ein quantitatives Zählen für sehr wahrscheinlich. Bothe und Kolhörster[2]) konnten das gleiche aus ihren Messungen angenähert errechnen. Rossi[3]) glaubt auf Grund seiner Versuche, daß etwa 70% aller eintretenden Strahlen erfaßt werden, daß aber dieser Prozentsatz für jedes Rohr konstant bleibt. Heidecke[4]), der ebenso wie Rossi mit Dreifachkoinzidenzen arbeitete, kommt zu dem Schluß, daß die Zählrohre quantitativ arbeiten.

Z_1 war mit einem Einfadenelektrometer verbunden. Die Elektrometerausschläge wurden auf einen Registrierfilm projiziert. Z_6 und Z_7 waren an eine Anordnung zur automatischen Aussonderung von Koinzidenzen[5]) angeschlossen. Die Zweifachkoinzidenzen zwischen Z_6 und Z_7

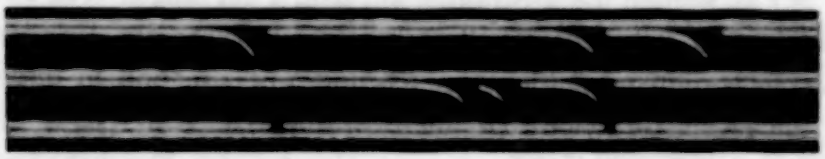


Fig. 6a. Vergrößerung 2,8fach.

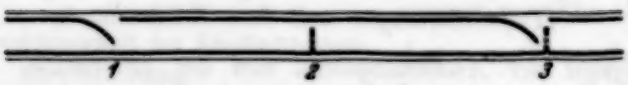


Fig. 6b. Schematische Wiedergabe. 1. Ausschlag von Z_1; 2. Zweifachkoinzidenz von $Z_6 + Z_7$; 3. Dreifachkoinzidenz von $Z_1 + Z_6 + Z_7$.

Fig. 6. Registrierstreifen.

wurden mit einem Zählwerk automatisch summiert. An dem Anker des Zählwerks war ein feiner Draht befestigt, der in den Strahlengang der Elektrometeroptik gebracht werden konnte, so daß man auf dem Registrierstreifen sein Schattenbild erhielt. Hierdurch wurden auf dem Filmstreifen neben den Impulsen von Z_1 auch die Zweifachkoinzidenzen zwischen Z_6 und Z_7 registriert, so daß jetzt auch die „Dreifachkoinzidenzen" aller drei Zählrohre bestimmt werden konnten (Fig. 6). Zur Bestimmung der zufälligen Zweifachkoinzidenzen wurde Z_7 als oberstes Zählrohr aus seiner Lage verschoben und in 85 cm Entfernung in einem gleichen Panzer auf-

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **30**, 489, 1929. — [2]) W. Bothe u. W. Kolhörster, a. a. O. — [3]) B. Rossi, Lincei rend. **11**, 478, 1930. — [4]) W. Heidecke, Streuungsmessungen an kosmischen Ultrastrahlen. Tübinger Dissertation, 1931. — [5]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930.

gestellt, so daß seine Ausschlagszahl dieselbe blieb wie bei der Eichmessung; die dann gezählten Koinzidenzen waren zufällige. Das Auflösungsvermögen (die Zeitkonstante) der Zweifachkoinzidenzschaltung ergab sich so zu $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ sec. Die Wahrscheinlichkeit für zufällige Dreifachkoinzidenzen war so gering, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchten.

Im folgenden bedeutet:

s. K.: systematische Koinzidenz (zweifach + dreifach),
Z. K.: Zweifachkoinzidenz (systematische + zufällige),
z. Z. K.: zufällige Zweifachkoinzidenz,
s. Z. K.: systematische Zweifachkoinzidenz,
D. K.: Dreifachkoinzidenz.

Zunächst wurden die Zählrohre gut gepanzert. Mit dem Aufbau I (Fig. 7a) war das Ergebnis folgendes:

Z. K.:	252
— z. Z. K.:	27
s. Z. K.:	225
+ D. K.:	494
s. K.:	719

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{\text{D. K.}}{\text{s. K.}} = \frac{494}{719} = 0{,}69.$$

Dieses Ergebnis sieht auf den ersten Blick sehr ungünstig aus. Es lag jedoch die Vermutung nahe, daß ein Teil der systematischen Zweifachkoinzidenzen nicht durch Einzelteilchen ausgelöst worden waren, die alle drei Zählrohre durchsetzt hatten, sondern durch Mehrfachstrahlen, die im Panzer ihren Ursprung hatten und von denen der eine das obere und ein anderer das untere Zählrohr gleichzeitig zum Ansprechen brachte, ohne daß das mittlere Zählrohr getroffen wurde.

Um die Wahrscheinlichkeit für die Auslösung solcher Mehrfachstrahlen zu verringern, wurden neue Messungen mit einem oben offenen Panzer gemacht, bei dem die den Zählrohrachsen parallelen Seitenwände 40 cm Abstand voneinander hatten (siehe Fig. 7b). Mit diesem Aufbau II ergab sich die Empfindlichkeit 0,78.

Schließlich wurde noch die Apparatur unter Verzicht auf jegliche Panzerung in der Mitte des Institutsspeichers auf einem Tische aufgebaut, wobei die Höhe des unteren Zählrohres über dem Tisch 16 cm betrug (siehe Fig. 7c). Die Messungen mit diesem Aufbau III ergaben die Empfindlichkeit 0,94.

Hiernach konnte angenommen werden, daß die wirkliche Empfindlichkeit des Zählrohres, wie sie sich bei völlig frei aufgestellten und selbst möglichst massefreien Zählrohren ergeben würde, praktisch nicht von 1 abweicht.

Der bei starker Panzerung erhaltene Wert von 69% stimmt mit Rossis unter ähnlichen Bedingungen gemessenem Wert von 70% gut überein.

Durch Mehrfachstrahlen können auch die Koinzidenzen verursacht sein, die bei der Anordnung von Anderson[1]) in den beiden Zählrohren ausgelöst wurden, ohne daß in der dazwischen liegenden Nebelkammer die Spur eines direkten Strahls auftrat.

Hauptmessungen.

9. Prinzip der Messungen. Eigentümliche Schwierigkeiten entstanden aus der Unkenntnis des Nulleffektes der Ionisationskammer und des Zählrohres. Da der Nulleffekt außer dem sogenannten „Restgang" (radioaktive Strahlung der Instrumentteile) auch die radioaktive Umgebungsstrahlung enthält, wird der Nulleffekt von der Art der Panzerung der Instrumente abhängen. Es erwies sich nun wegen der Sekundäreffekte als nötig, die Panzerung mehrfach zu variieren, gelegentlich auch ganz ohne Panzer zu arbeiten. Für alle diese Fälle den Nulleffekt zu bestimmen, wäre sehr schwierig, wenn nicht undurchführbar gewesen. Aus demselben Grunde wurde auch von der Bestimmung des Restganges im Bergwerk abgesehen. Um nun bei der Auswertung der Messungen von der Kenntnis des Nulleffektes unabhängig zu sein, wurden die zu vergleichenden An-

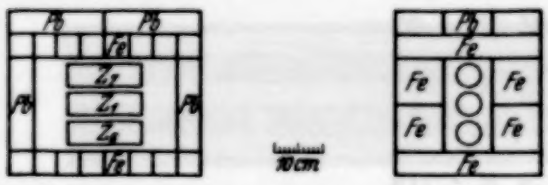


Fig. 7a. Aufbau I.

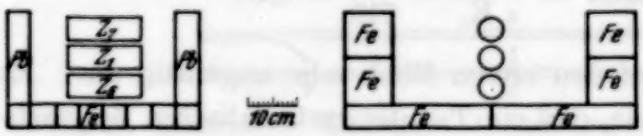


Fig. 7b. Aufbau II.

Fig. 7c. Aufbau III.

Fig. 7. Dreifachkoinzidenzmessungen.

[1]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934.

gaben von Ionisationskammer und Zählrohr als Differenzwerte ohne und mit einem bestimmten Absorber über dem Instrument gewonnen. Hierbei konnten höchstens die ohne Vorfilterung ausgeführten Messungen durch die natürliche Radioaktivität der Luft gefälscht werden. Die dadurch verursachte Ionisationswirkung wird bei allseitiger Einstrahlung auf 0,2 Ionenp./cm^3 · sec geschätzt[1]). Hiervon kommt aber nur der Bruchteil in Betracht, welcher etwa dem Raumwinkel der Absorber entspricht. Da diese Strahlung isotrop ist, während in der Ultrastrahlung die Vertikale stark bevorzugt ist, so tritt die Luftstrahlung bei unseren Messungen stärker gegen die Ultrastrahlung zurück als bei allseitiger Ausnutzung der Strahlung. So kommt der Einfluß der Luftstrahlung nur bei den auch sonst unvollkommenen Versuchen 1 bis 3 in die Größenordnung der zu messenden Effekte (siehe das sogleich folgende Zahlenbeispiel). Die aus den Messungen zu ziehenden Schlüsse werden dadurch nicht berührt, zumal das „scheinbare Ionisierungsvermögen" für die Ra-γ-Strahlung ganz in den Bereich der für die Ultrastrahlung gefundenen Werte fällt (vgl. weiter unten Ziff. 15). Das Schieferdach des Speichers war völlig inaktiv, wie durch Untersuchung einiger der Schieferplatten im geschlossenen Panzer festgestellt wurde.

Ein unvermeidlicher Nachteil dieses Meßprinzips ist, daß die zu messenden Absorptionsbeträge verhältnismäßig klein sind, was die Messungen recht langwierig macht. Es sei schon hier hervorgehoben, daß das so gemessene „Ionisierungsvermögen" sich nicht auf die *vorhandene* Ultrastrahlung, sondern auf den *absorbierten Anteil* davon bezieht, was nicht unbedingt dasselbe zu sein braucht (vgl. weiter unten Ziffer 10 und 12).

Sowohl die Ionisations- wie die Zählrohrmessungen wurden alternierend mit und ohne Absorber ausgeführt; die Einzelmessung dauerte 5 bis 10 Minuten, die gesamte Meßdauer für einen Absorptionswert je 8 bis 110 Std.

Beispiel: Versuch 10 (Ziff. 13):

Ionisation:	ohne Absorber:	$(4{,}52 \pm 0{,}0148)$ mV/min
	mit „ :	$(4{,}01 \pm 0{,}0161)$ „
	Differenz:	$(0{,}51 \pm 0{,}0219)$ mV/min

entsprechend $J = (5{,}14 \pm 0{,}22) \cdot 10^3$ Ionenpaare/min.

Die durch den Öffnungswinkel des Absorbers in die Kammer gelangende Luftstrahlung erzeugte dagegen nur rund 400 Ionenpaare/min.

[1]) E. Steinke, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **13**, 89, 1934.

Die mittleren Fehler wurden aus den Schwankungen der Einzelablesungen berechnet; diese waren normal, d. h. im wesentlichen durch die Statistik erklärt.

Teilchenzahl:	ohne Absorber:	$(85{,}77 \pm 0{,}41)$ Teil./min.
	mit „ :	$(75{,}91 \pm 0{,}39)$ Teil./min.
	Differenz:	$(9{,}86 \pm 0{,}57)$ Teil./min.

Ein Teilchen erzeugt also im Mittel

$$\frac{5140}{9{,}86} = 522 \text{ Ionenpaare}$$

beim Durchgang durch die unter Atmosphärendruck stehende Kammer. Diese Zahl ist noch durch die mittlere Bahnlänge der Teilchen im Meßraum zu dividieren, um das diff. Ionisierungsvermögen der Teilchen zu erhalten.

Die Berechnung der mittleren Bahnlänge $\bar{s}$ der vom Absorber kommenden Ultrateilchen erscheint zunächst sehr verwickelt. Indessen zeigt die Rechnung, daß $\bar{s}$ innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen verhältnismäßig wenig von der Größe und Lage des Absorbers abhängt, so daß man mit ziemlich einfachen Näherungsverfahren auskommt, selbst wenn man die endliche Ausdehnung des Zählrohres und der Ionisationskammer berücksichtigt. Auch kann bei den hier benutzten Öffnungswinkeln die Ultrastrahlung als isotrop angesehen werden.

Für die Absorberanordnung bei Versuch Nr. 10 berechnet sich $\bar{s} = 4{,}08$ cm, daraus das scheinbare diff. Ionisierungsvermögen

$$i = \frac{522}{4{,}08} = 128 \text{ Ionenpaare/cm}.$$

10. Messungen mit Al-, Fe-, Pb-*Absorber ohne Vorfilter* (Versuch Nr. 1 bis 3). Der 10 cm starke Panzer war entsprechend der Fig. 8 aus Eisenklötzen aufgebaut. Die Absorber aus Al, Fe, Pb lagen auf einem eingebauten, 2,5 mm dicken Eisenblech, so daß ihr Schwerpunkt 15 cm über dem Mittelpunkt der Kammer bzw. des Zählrohres war. Die Dicken der Absorber wurden so gewählt, daß bei allen drei annähernd die gleiche Elektronenzahl auf 1 cm² kam. Der Al-Absorber bestand aus zwei fest aufeinander liegenden Klötzen

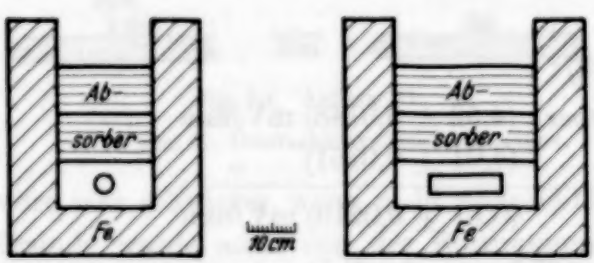


Fig. 8. Absorptionsmessungen: Versuch 1 bis 3.

von $20 \times 30 \times 10\,cm^3$, während der Fe- und Pb-Absorber aus Platten mit Zwischenräumen zusammengesetzt waren, so daß die geometrischen Verhältnisse annähernd dieselben waren wie beim Al-Absorber und auch die Schwerpunkte äquivalenter Schichten zusammenfielen. Somit blieb der Raumwinkel, in dem die Ultrastrahlung geschwächt wurde, bei den drei Absorbern derselbe. Der Aufbau befand sich unter einer mit dünnem Holz abgedeckten Luke im obersten Turmzimmer des Gießener Physikalischen Instituts. Die Ionisationskammer war mit Luft von 11 at Druck gefüllt. Die mittlere Bahnlänge eines absorbierten Teilchens in dem Meßraum berechnet sich zu 4,16 cm, wenn als Strahlenbegrenzung der obere Außenrand des Panzers angenommen wird. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 2 zusammengestellt. L bedeutet dabei die Loschmidt-Zahl pro Mol.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Absorber			Absorbierte Intensität		$\frac{i}{\text{Ionenp.}}$
	Element	Dicke		Ionenkammer	Zählrohr	cm
		g/cm²	$\frac{1}{L} \cdot \frac{\text{Elektr.}}{cm^2}$	mV/min	Teilchen/min	
1	Al	45	26	$0{,}21 \pm 0{,}060$	$5{,}70 \pm 0{,}37$	104
2	Fe	56	26	$0{,}32 \pm 0{,}049$	$6{,}30 \pm 0{,}37$	142
3	Pb	68	27	$0{,}40 \pm 0{,}056$	$7{,}40 \pm 0{,}37$	152

Diese Meßreihe mußte wegen des Institutswechsels vorzeitig abgebrochen werden; daher ist die Genauigkeit verhältnismäßig gering. Dennoch kann als erstes Ergebnis verzeichnet werden, daß das scheinbare Ionisationsvermögen mit dem Atomgewicht des Absorbers zunimmt.

Dieses Ergebnis kommt laut Tabelle 2 dadurch zustande, daß das Absorptionsvermögen elektronenäquivalenter Schichten, gemessen mit der Ionisationskammer, mit der Ordnungszahl des Absorbers stark ansteigt (Übergangseffekt nach Steinke und Schindler), während dieser Anstieg viel weniger ausgeprägt ist, wenn man mit dem Zählrohr mißt. Dies ist sofort verständlich, wenn man mit Bothe und Johnson annimmt, daß die Übergangseffekte auf eine Sekundärstrahlung zurückzuführen sind, welche in niederatomigen Substanzen stärker als in hochatomigen ist, wenn man Ionisation mißt. Da die Absorber sich direkt über dem Zählrohr befanden, bestand eine erhebliche Wahrscheinlichkeit, daß Primär- und Sekundärstrahl beide das Zählrohr durchsetzten und daher nur als ein Strahl gezählt wurden, während natürlich die Ionisationskammer die Summe der von beiden Strahlen erzeugten Ionen anzeigt. Hierbei kann dahingestellt bleiben, ob die Sekundärstrahlung unmittelbar wirkt oder

auf dem Wege über eine Tertiärstrahlung, z. B. Garben (showers), welche etwa in der Wand der Instrumente ausgelöst werden.

11. Messungen mit Al-, Fe-, Pb-*Absorber und* Pb-*Vorfilter* (Versuch Nr. 4 bis 6). Alle nun folgenden Messungen wurden auf dem Speicher des Physikalisch-Radiologischen Instituts der Universität Heidelberg ausgeführt. Die Apparatur war senkrecht unter dem Dachfirst so aufgestellt, daß der Mittelpunkt des Meßvolumens 4,10 m unterhalb des Firstes lag, während der senkrechte Abstand von den Dachflächen 3,50 m betrug. Die Bedachung bestand aus 2,5 cm dicken Brettern und Schiefer in einer Stärke von 1,0 cm. Die Druckkammer war jetzt mit handelsüblichem Stickstoff von 11,03 at Druck gefüllt.

Um den durch die Messungen 1 bis 3 aufgedeckten Einfluß des Übergangseffektes auf das scheinbare Ionisierungsvermögen noch schärfer zu erfassen, wurden die Messungen wiederholt mit der einzigen Abänderung, daß die Ultrastrahlung mit 10 cm Blei vorgefiltert wurde. Unter ähnlichen Bedingungen hat nämlich Schindler sogar eine Zunahme der Ionisation beobachtet, wenn Al über die Kammer gebracht wurde.

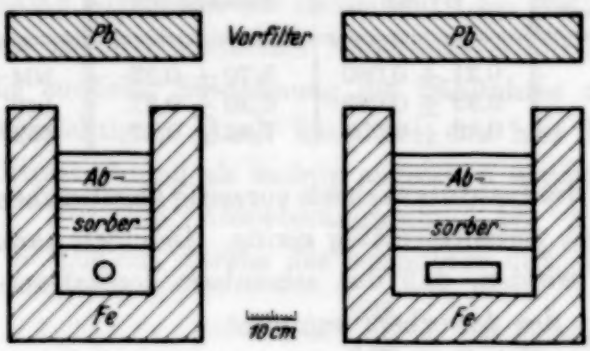


Fig. 9. Absorptionsmessungen: Versuch 4 bis 6.

Das Pb-Vorfilter von $40 \times 50 \times 10\ cm^3$ Abmessung war mit seinem Schwerpunkt 50 cm über der Mitte der Ionisationskammer an vier Stahltrossen aufgehängt (Fig. 9) und konnte mittels eines Flaschenzuges zur Auswechslung der Absorber beiseite gezogen werden. Bei dieser Meßreihe war die mittlere Bahnlänge der absorbierten Teilchen in der Ionisationskammer 4,29 cm, weil wegen der allseitig gleich starken Panzerung der Absorber selbst die Strahlenbegrenzung bildete. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Absorber			Absorbierte Intensität		$\frac{i}{\text{Ionenp.}}$
	Element	Dicke		Ionenkammer	Zählrohr	
		g/cm²	$\frac{1}{L} \cdot \frac{\text{Elektr.}}{\text{cm}^2}$	mV/min	Teilchen/min	cm
4	Al	54	26	$-0{,}02 \pm 0{,}027$	$1{,}52 \pm 0{,}26$	0
5	Fe	56	26	$0{,}11 \pm 0{,}023$	$1{,}75 \pm 0{,}26$	147
6	Pb	68	27	$0{,}17 \pm 0{,}025$	$2{,}85 \pm 0{,}26$	140

Das Vorfilter bewirkt, daß die Strahlung viel härter erscheint; daher rührt die prozentual immer noch ziemlich geringe Genauigkeit. Qualitativ aber geht mit Sicherheit folgendes hervor:

Die Messungen mit der Ionisationskammer zeigen den erwarteten Verlauf mit der Ordnungszahl, während die Zählrohrmessungen viel geringere Unterschiede und in jedem Falle eine positive Absorption ergaben. Dies führt zu dem paradoxen Ergebnis, daß das scheinbare Ionisierungsvermögen der in Al absorbierten Strahlung Null, wenn nicht gar negativ ist.

12. Messungen mit Al-, Fe-, Pb-*Absorber ohne Vorfilter und bei geringer Panzerung* (Versuch Nr. 7 bis 9). Die Messungen 4 bis 6 erweckten den Verdacht, daß bei den Messungen 1 bis 3 nicht nur der Übergangseffekt von der Luft zum Absorber, sondern für die schrägen Strahlen auch der Übergang vom Eisen des Panzers zum Absorber eine Rolle spielte. Um dies zu prüfen, wurde der obere Teil des Panzers abgebaut (siehe Fig. 10) und im übrigen wie bei Versuch Nr. 1 bis 3 verfahren. Die mittlere Bahnlänge der absorbierten Teilchen in der Ionisationskammer war bei dieser Anordnung 4,29 cm. Das Meßergebnis gibt Tabelle 4 wieder.

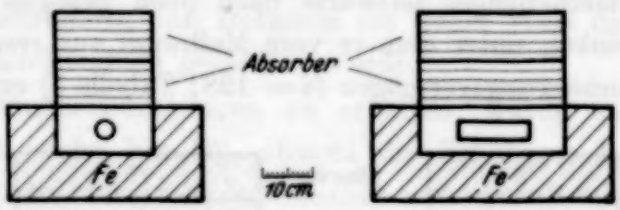


Fig. 10. Absorptionsmessungen: Versuch 7 bis 9.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Absorber			Absorbierte Intensität		$\frac{i}{\text{Ionenp.}}$
	Element	Dicke		Ionenkammer	Zählrohr	
		g/cm²	$\frac{1}{L} \cdot \frac{\text{Elektr.}}{\text{cm}^2}$	mV/min	Teilchen/min	cm
7	Al	54	26	0,75 ± 0,050	14,79 ± 0,71	118
8	Fe	56	26	0,73 ± 0,050	16,92 ± 0,70	102
9	Pb	68	27	1,12 ± 0,050	22,73 ± 0,68	115

In der Tat ist jetzt kein deutlicher Einfluß des Absorbermaterials auf das scheinbare Ionisierungsvermögen zu erkennen.

13. Messungen mit weit entferntem Pb-*Absorber ohne und mit* Pb-*Vorfilter* (Versuch Nr. 10 und 11). Nachdem der komplizierende Einfluß der Mehrfachstrahlen erkannt war, konnte mit einer Messung des *wirklichen* Ionisierungsvermögens höchstens dann gerechnet werden, wenn der Absorber und sonstige Materie sich in genügend großer Entfernung über den Meßinstrumenten befand, so daß praktisch stets nur ein Einzelstrahl in

das Instrument gelangte. Ein sicheres Kriterium hierfür existiert freilich noch nicht, doch sollte in diesem Falle das scheinbare Ionisierungsvermögen i offenbar kleiner herauskommen als bei direkt aufliegendem Absorber.

Aus diesem Gesichtspunkt wurde bei dem nächsten Versuch Nr. 10 (siehe Fig. 11) der Bleiabsorber von $40 \times 50 \times 10\,cm^3$ Abmessung mit seinem Schwerpunkt 50 cm über dem Mittelpunkt des Meßvolumens an vier Stahltrossen aufgehängt (als Absorber diente das Vorfilter von Versuch Nr. 4 bis 6; vgl. Fig. 9). Durch den kleineren zur Wirkung kommenden Raumwinkel wurde die mittlere Bahnlänge der absorbierten Teilchen im Meßraum auf 4,08 cm herabgesetzt. Der Absorber konnte mittels eines Flaschenzuges seitwärts nach oben gezogen werden, so daß der Raumwinkel, unter dem er vom Meßraum aus erschien, sehr klein wurde. Das Ionisierungsvermögen ($i = 128$; Tabelle 5) ergab sich, entgegen der obigen Erwartung, jedenfalls nicht kleiner als bei dem entsprechenden Versuch Nr. 9 ($i = 115$; Tabelle 4).

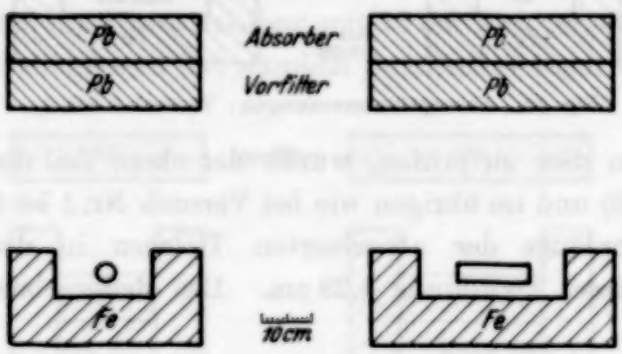


Fig. 11. Absorptionsmessungen: Versuch 10 und 11.

Da ein zu hohes Ionisierungsvermögen durch Beimischung radioaktiver Strahlen vorgetäuscht werden könnte (vgl. weiter unten Ziff. 15), wurde eine weitere Messung mit Vorfilterung durch 10 cm Blei, entsprechend 113 g/cm^2, durchgeführt (Versuch Nr. 11; Fig. 11). Das bei dieser Messung benutzte Pb-Vorfilter hatte die gleichen Ausmaße wie der Absorber. Um die Bewegung des Absorbers nicht zu behindern, wurde das „Vorfilter" nicht über, sondern unmittelbar unter dem Absorber auf einem Rahmen aus Winkeleisen angebracht.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Absorber		Absorbierte Intensität		i
	Element	Dicke g/cm^2	Ionenkammer mV/min	Zählrohr Teilchen/min	$\frac{\text{Ionenp.}}{\text{cm}}$
10	Pb	113	$0{,}51 \pm 0{,}022$	$9{,}86 \pm 0{,}57$	128
11	Pb	113	$0{,}18 \pm 0{,}022$	$3{,}17 \pm 0{,}31$	139

Wie die Tabelle 5 zeigt, waren wegen des kleinen Raumwinkels des Absorbers und wegen der starken Härtung der Strahlung durch das Vor-

filter die zu messenden Effekte jetzt sehr klein, so daß nur eine geringe Genauigkeit erreicht werden konnte. Immerhin zeigt sich, daß auch durch die Vorfilterung der Wert des scheinbaren Ionisierungsvermögens nicht herabgedrückt wird.

14. Messung mit weit entferntem Pb-*Absorber und Kohlevorfilter* (Versuch Nr. 12). Die letzterwähnte Schwierigkeit der kleinen Absorptionseffekte konnte dadurch umgangen werden, daß man nicht mit Blei, sondern mit Kohle vorfilterte. Allerdings ist die stärkere Absorption, die Steinke und Schindler[1]) in diesem Falle beobachteten, auf den Übergangseffekt Kohle → Blei, also auf Mehrfachstrahlen nach unserer Auffassung zurückzuführen; jedoch schien es bei der verhältnismäßig großen Entfernung der beiden Schichten nicht ausgeschlossen, daß trotzdem ein reiner Wert des Ionisierungsvermögens für Einzelstrahlen gemessen wurde.

Um möglichst reine Versuchsbedingungen zu erhalten, wurde auf jegliche Panzerung verzichtet (siehe Fig. 12), obwohl die Erhöhung der Stoßzahl durch die Umgebungsstrahlung sehr beträchtlich war. Das Kohlevorfilter war aus Steinkohlebriketts zusammengesetzt. Es war 58 cm dick und absorbierte bei einer mittleren Dichte von 1,2 mit 70 g/cm²; durch diese Schichtdicke wird die harte Komponente der γ-Strahlung von RaC bis auf wenige Prozente absorbiert. Der Querschnitt war so gewählt, daß alle gemessenen Teilchen, die durch den Absorber gingen, auch das Vorfilter durchsetzen mußten. Der Pb-Absorber hatte dieselben Abmessungen wie bei der vorhergehenden Meßreihe (40 × 50 × 10 cm³); er war auf einen kleinen Wagen gebaut, der auf Eisenschienen unmittelbar unter das Vorfilter gebracht werden konnte oder so weit seitwärts, daß der wirksame Raumwinkel verschwindend klein wurde. Auch hier betrug die mittlere Bahnlänge der absorbierten Teilchen 4,08 cm.

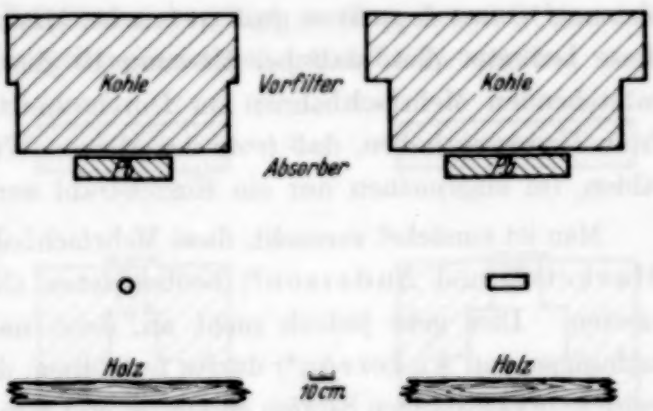


Fig. 12. Absorptionsmessungen: Versuch 12.

Das Ergebnis (Tabelle 6) bestätigte die Erwartung wohl hinsichtlich der größeren Absorptionseffekte, nicht aber bezüglich des Ionisierungs-

[1]) E. G. Steinke, Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; H. Schindler, a. a. O.

vermögens, welches sich sogar wesentlich größer als bei Messung 10 und 11 ergab.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Absorber		Absorbierte Intensität		$\frac{i}{\text{Ionenp.}}$ cm
	Element	Dicke g/cm²	Ionenkammer mV/min	Zählrohr Teilchen/min	
12	Pb	113	0,435 ± 0,023	5,75 ± 0,38	186

Dieser Versuch 12 ist vielleicht der interessanteste von allen. Der außerordentlich hohe Wert des Ionisierungsvermögens kann wohl nur durch Mehrfachstrahlen erklärt werden, welche einen sehr kleinen Winkel miteinander bilden und von der Kohle in stärkerem Maße ausgehen als vom Blei. Hierfür spricht auch der Vergleich der Messungen 10 und 12, welche ja beide gemein haben, daß über dem Pb-Absorber nur niederatomige Stoffe sich befanden: die Abnahme der *Ionisation* unterscheidet sich bei beiden Messungen um nicht mehr, als etwa dem Absorptionsvermögen des Kohlefilters entspricht, während die Abnahme der „Teilchenzahl" bei Messung 10 fast doppelt so groß ist wie bei Messung 12. Nach obiger Hypothese bedeutet dies, daß bei Messung 10 die hauptsächlich in der Luft entstehenden Mehrfachbahnen im Durchschnitt in so großer Entfernung ihren Ursprung haben, daß trotz des kleinen Winkels, den sie miteinander bilden, im allgemeinen nur ein Einzelstrahl zur Wirkung gelangt.

Man ist zunächst versucht, diese Mehrfachbahnen mit den von Fünfer[1]) Blackett[2]) und Anderson[3]) beobachteten Garben (showers) zu identifizieren. Dies geht jedoch nicht an, denn nach den kürzlichen Untersuchungen von Anderson[4]) dürfte feststehen, daß solche Garben vorzugsweise in hochatomigen Stoffen entstehen und gerade in Kohlenstoff praktisch überhaupt nicht. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den *hier* in Frage stehenden Mehrfachstrahlen um *nichtionisierende* Sekundärstrahlen handelt, welche erst im Meßinstrument ionisierende Tertiärteilchen (oder auch Garben) auslösen. Diese Vorstellung paßt ganz zu dem Bilde, welches zuerst Rossi[5]) sich auf Grund seiner Koinzidenzversuche von den Ultrastrahlungserscheinungen gemacht hat und wie es auch von Blackett[6]) vertreten wird. Auch Anderson schließt aus Wilson-Versuchen auf Schauer

[1]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933. — [2]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, a. a. O. — [3]) Carl D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491, 1933. — [4]) C. D. Anderson, R. A. Millikan u. Mitarbeiter, a. a. O. — [5]) B. Rossi, a. a. O. — [6]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, a. a. O.; C. Gilbert, a. a. O.

nichtionisierender Strahlen. Es soll jedoch keineswegs behauptet werden, daß diese Deutung des Versuchs 12 sicher ist.

Jedenfalls ordnet sich auch der Versuch Nr. 12 dem durch die anderen Versuche gewonnenen allgemeinen Ergebnis ein, daß nämlich die Übergangseffekte schwächer ausgeprägt sind, wenn man mit dem Zählrohr statt der Ionisationskammer mißt. Das scheinbare Ionisierungsvermögen erscheint daher besonders hoch oder besonders niedrig, je nachdem der Übergangseffekt eine zu hohe oder zu niedrige Absorption vortäuscht.

15. Bestimmung des scheinbaren, mittleren, differentialen Ionisierungsvermögens der Sekundärelektronen von Ra-γ-*Strahlung* (Versuch Nr. 13 und 14). Es schien interessant, entsprechende Messungen, wie für die Ultrastrahlung beschrieben, auch für die Elektronen durchzuführen, welche durch die gefilterte und ungefilterte γ-Strahlung des Ra ausgelöst werden, schon um festzustellen, in welchem Sinne sich eine etwaige Beimengung dieser Strahlung zur Ultrastrahlung bei den Hauptversuchen geäußert hätte (siehe oben Ziff. 9 und 13). Diese Messungen konnten natürlich leicht mit erheblich größerer Genauigkeit durchgeführt werden. Da die Strahlung einfach durch Entfernen des Ra-Präparates beseitigt werden konnte, brauchte nicht der Umweg über Absorptionsmessungen gemacht zu werden.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 13. Die Strahlung des Präparates P_1 kam erst nach Filterung durch 10 cm Eisen zur Wirkung (Versuch 13), während das schwächere Präparat P_2 ohne Filter wirkte (Versuch 14). Bei geradlinigen Bahnen der diffus von der Kammerwand ausgehenden Sekundärelektronen berechnet sich deren mittlere Bahnlänge in de. Kammer zu 4,7 cm. Tabelle 7 gibt die für beide Präparate gemessenen Werte.

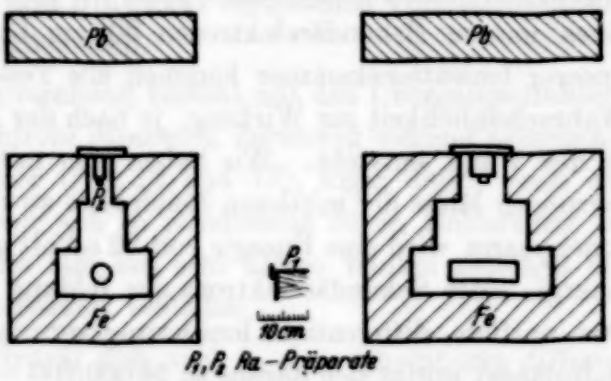


Fig. 13. Messungen an Ra-γ-Strahlen.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	Intensität		i Ionenp. / cm
	Ionenkammer mV/min	Zählrohr Teilchen/min	
13	2,07 ± 0,035	28,31 ± 0,78	156
14	2,22 ± 0,028	31,61 ± 0,79	152

Man könnte zunächst überrascht sein durch die Größe des so gemessenen Ionisierungsvermögens, da ja das wahre Ionisierungsvermögen schneller Elektronen nur 42 Ionenpaare/cm beträgt. Es ist jedoch zu beachten, daß die Elektronen sehr inhomogen sind, einmal wegen ihres Ursprungs als Rückstoßelektronen, außerdem weil sie aus verschiedenen Tiefen stammen. In der Tat weisen Nebelaufnahmen von Ra-γ-Strahlung[1]) überraschend viel langsame β-Strahlen auf. Diese erleiden nicht nur große Umwege beim Durchgang durch die Ionisationskammer, sondern können sogar durch Rückdiffusion an den Kammerwänden die Kammer mehrmals durchqueren und dabei doch vom Zählrohr als ein einziges Teilchen angezeigt werden. Man kann etwa folgende Überschlagsrechnung anstellen: Durch die Filterung in 10 cm Eisen wird die RaC-γ-Strahlung so gehärtet, daß man mit einer mittleren Energie von etwa $1{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt rechnen kann[2]). Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die Sekundärelektronen die gesamte Quantenenergie erhalten, was für Photoelektronen praktisch gilt, so wäre ihre ursprüngliche „praktische Reichweite", nach der Formel von Bohr-Schonland[3]) berechnet, $R = 600$ cm Luft. Die Absorptionskurve homogener Elektronen lehrt nun, daß in Wirklichkeit alle Reichweiten, etwa von der praktischen bis zu Null herab, mit nicht sehr verschiedener Häufigkeit vorkommen; daher kann als mittlere ursprüngliche Reichweite eines unserer Sekundärelektronen 300 cm Luft angenommen werden. In unserer Ionisationskammer kommen alle Teile der Reichweite mit gleicher Wahrscheinlichkeit zur Wirkung, je nach der Tiefe, in welcher das Elektron in der Wand entsteht. Wir haben also mit dem mittleren Ionisierungsvermögen längs der mittleren Reichweite zu rechnen. Zur Erzeugung eines Ionenpaares wird eine Energie von 32 e-Volt gebraucht; demnach reicht die Energie eines Sekundärelektrons zur Bildung von $56 \cdot 10^3$ Ionenpaaren aus. Das mittlere, differentiale Ionisierungsvermögen pro cm Luftschicht (nicht Bahnlänge) ergibt sich daraus zu $56000/300 = 187$ Ionenpaare/cm. Das ist nahezu der gemessene Wert.

Zusammenfassung.

1. Durch Parallelmessungen der Absorption der Ultrastrahlung, einmal mit der Ionisationskammer, einmal mit dem Zählrohr, unter vielfach variierten Bedingungen, wurde der Einfluß der Sekundär- (und Tertiär-) Strahlungen auf die beiden Meßweisen geprüft. Es zeigte sich, daß dieser

[1]) Z. B. W. Bothe, ZS. f. Phys. **12**, 117, 1923. — [2]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931. — [3]) Handb. d. Phys. XXII/2, 37, 1932.

Einfluß ein ganz verschiedener ist, so daß im allgemeinen die nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Der Grund wird darin erblickt, daß ein Mehrfachstrahl als solcher nur von der Ionisationskammer, nicht aber vom Zählrohr angezeigt werden kann.

2. Dementsprechend hängt das scheinbare, d. h. unter der Annahme geradliniger Einzelstrahlen ausgerechnete differentiale Ionisierungsvermögen der Ultrateilchen stark von den Meßbedingungen ab. Es wurden Werte zwischen 0 und 186 Ionenpaare/cm gemessen. Unter Bedingungen, wie sie andere Autoren anwandten, ergaben sich in Übereinstimmung mit diesen Werte von 102 bis 152 Ionenpaare/cm (Ziff. 1, 10, 12 und 13). Ob dies das wirkliche Ionisationsvermögen wiedergibt, ist sehr schwer zu entscheiden. Bevor nicht mehr Quantitatives über die Sekundärstrahlung bekannt ist, wird man den bisherigen Bestimmungen des Ionisierungsvermögens durch Vergleich von Teilchenzahl und Volumenionisation nicht unbedingt trauen können.

3. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen und den Sekundär- und Tertiärstrahlen kann mangels genauerer Kenntnis der letzteren noch nicht aufgestellt werden, doch sind die Ergebnisse in Einklang mit der von Rossi und Blackett vertretenen Vorstellung dreier ineinander übergehender Strahlenarten.

4. Ein eindeutiger Zusammenhang besteht mit den Übergangseffekten: diese erscheinen, mit dem Zählrohr gemessen, durchweg weniger ausgeprägt als mit der Ionisationskammer (Ziff. 12 und 13), sogar dann, wenn alle Materie einschließlich Absorber sich in mindestens 50 cm Entfernung befindet (Ziff. 16 und 17). Dies läßt auf sehr kleine Winkel zwischen den Einzelstrahlen eines Mehrfachstrahls schließen.

Dieser Zusammenhang drückt sich auch in dem scheinbaren differentialen Ionisierungsvermögen aus: der kleinste Wert (0) wurde bei Absorption der aus Blei kommenden Strahlung in Aluminium gefunden (Ziff. 11), der größte (186) bei Absorption der aus Kohle kommenden Strahlung in Blei (Ziff. 14). Im ersten Falle wird die mit der Ionisationskammer gemessene Absorption durch den Übergangseffekt völlig aufgehoben, im zweiten dagegen besonders stark erhöht.

5. Entsprechende Versuche mit den durch Ra-γ-Strahlung ausgelösten Elektronen ergaben für deren scheinbares Ionisierungsvermögen eher noch höhere Werte als für die Ultrastrahlung (Ziff. 15). Dies kann wegen der geringen mittleren Energie und der großen Umwege dieser Elektronen

nicht überraschen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß aus demselben Grunde auch das Ionisierungsvermögen der Ultrateilchen zu hoch gemessen wurde.

6. Bei der üblichen Bestimmung der Empfindlichkeit eines Zählrohres mit Dreifachkoinzidenzen können die Mehrfachstrahlen aus der Umgebung erhebliche Fehler verursachen. Die Empfindlichkeit der hier benutzten Zählrohre war mindestens 0,94 und sehr wahrscheinlich praktisch = 1 (Ziff. 8).

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Sommersemester 1931 im Physikalischen Institut der Universität *Gießen* begonnen und im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität *Heidelberg* zu Ende geführt. Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und besonders für seine stets fördernde Anteilnahme bei deren Durchführung. Wesentliche Teile der Apparaturen wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Preußischen Akademie der Wissenschaften beschafft. Die Klötze für den Eisenpanzer wurden uns in sehr entgegenkommender Weise von der Firma Röchling-Buderus in Wetzlar kostenlos hergestellt, wofür insbesondere Herrn Direktor Dr.-Ing. Humperdinck unser Dank ausgesprochen sei.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, im Dezember 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen.

Von **H. Schüler** und **H. Gollnow** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1935.)

Die Erweiterung der Problemstellungen in der spektroskopischen Atomkernforschung macht es notwendig, die Leistungsfähigkeit der zu den Untersuchungen benutzten Lichtquellen zu steigern. So wird hier eine Lichtquelle beschrieben, die neben der Eigenschaft der früher konstruierten Röhren scharfe Spektrallinien zu emittieren, auch die Eigenschaft besitzt, für eine lichtstarke Anregung der Spektren nur geringe Substanzmengen (einige mg) zu benötigen, wobei es gleichgültig ist, in welcher chemischen Verbindung die untersuchten Elemente zur Verfügung stehen. Außerdem gestattet diese Anordnung, diese Substanzmengen nahezu restlos und bequem wiederzugewinnen. Die Lichtquelle ist bereits bei der Hyperfeinstrukturuntersuchung von Protaktinium, Cassiopeium (Lutecium), Terbium, Samarium, Scandium, Thulium, Yttrium, Rhodium, Holmium und Europium verwendet worden. Die hier beschriebene Konstruktion eröffnet einen Weg, spektroskopische Untersuchungen mit noch weit geringeren Substanzmengen durchzuführen, zumal wenn es sich nicht um Hyperfeinstrukturaufnahmen, sondern nur um gewöhnliche Spektralaufnahmen handelt. Vor allem ist hierbei an den Nachweis neu entstandener Elemente durch Kernumwandlungen gedacht. Es scheint sogar nicht ausgeschlossen, in günstigen Fällen, bei entsprechender Steigerung der Mengen künstlich radioaktiver Substanzen, auch Aussagen über die mechanischen Momente dieser instabilen Atomkerne zu machen.

Vor einigen Jahren hat einer der Verfasser[1]) auf Grund des Studiums der Eigenschaften der Hohlkathodenentladungen einige Röhrenkonstruktionen veröffentlicht, die es ermöglichten, die Hyperfeinstrukturen auch nicht gasförmiger Elemente zu untersuchen[2]). Die in der ersten Veröffentlichung beschriebenen Eigenschaften der Hohlkathoden lassen erkennen, daß in bezug auf die Konstruktion derartiger Entladungsröhren weitgehende Variationen möglich sind, d. h. diese Röhren lassen sich den verschiedensten spektroskopischen Problemstellungen anpassen.

---

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926; **59**, 149, 1930; **72**, 423, 1931. — [2]) Siehe die Veröffentlichungen aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium Potsdam, ferner die Untersuchungen von R. Ritschl, von H. E. White und Mitarbeitern, von E. G. Jones, K. Murakawa, L. P. Granath u. a. aus den Jahren 1925/1934.

Während zuerst die Elemente in genügender Menge zur Verfügung standen (z. B. Hg, Pb, Tl, Cd, Zn, Cu, Li, Al, Sn usw.) machte die Erweiterung der Hyperfeinstrukturuntersuchungen auf alle Elemente des periodischen Systems es notwendig, Lichtquellen anzuwenden, die bei genügender Lichtstärke möglichst geringe Substanzmengen benötigten. Für die Untersuchung sehr seltener Elemente mußte die Lichtquelle so gebaut werden, daß die geringen, z. T. sehr kostbaren Substanzmengen, wie z. B. Protaktinium, sich möglichst restlos und bequem wiedergewinnen ließen. Außerdem sollten nach Möglichkeit nicht nur die reinen Elemente, sondern auch deren Salze verwendet werden können.

Im folgenden sei nun die Konstruktion einer Röhre mitgeteilt, welche die eben genannten Forderungen erfüllt[1]).

In Fig. 1 ist die Röhre im Längsschnitt dargestellt. Die Dimensionen sind aus dem beigefügten Zentimetermaßstab zu ersehen. Die Röhre be-

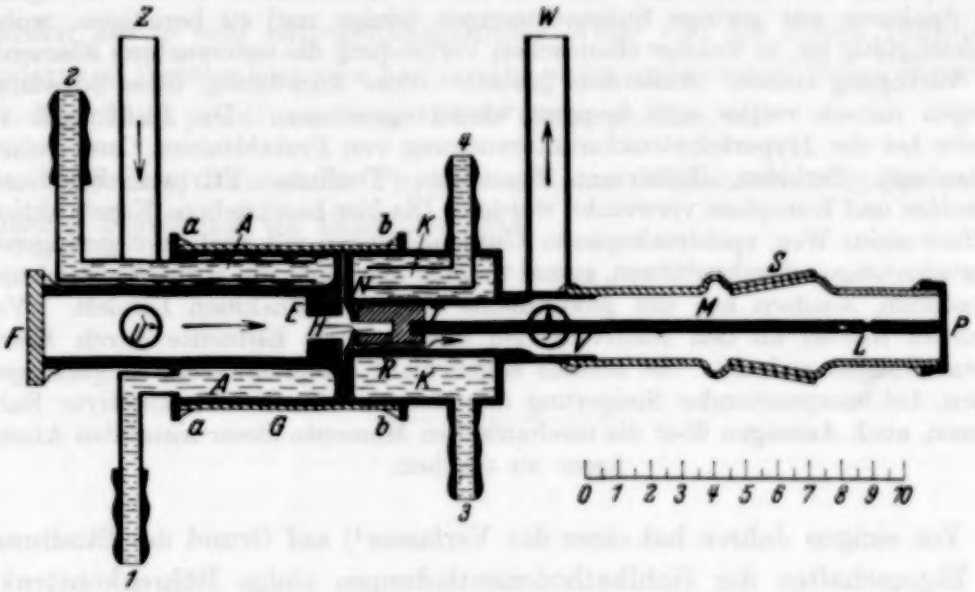


Fig. 1. Entladungsröhre im Längsschnitt.

steht im wesentlichen aus einem Anodenkörper A und einem Kathodenkörper K. Beide Körper sind mit Wasserkühlungen (waagerecht schraffiert) versehen; 1, 2, 3 und 4 sind die Stutzen für die Wasserzuführung bzw. -ableitung. Das Glasrohr G (schräg weit schraffiert) liegt eng um die beiden Elektrodenkörper und hält sie etwa 1 mm voneinander entfernt. Die Siegel-

[1]) Bei der technischen Durchkonstruktion dieser Röhre hat uns der Leiter der hiesigen Werkstatt, Herr Mechanikermeister Herrmann, in dankenswerter Weise unterstützt. Die Röhre wird jetzt von der Firma Aude & Reipert, Nowawes bei Potsdam, Turnstr. 19, hergestellt.

lackringe *a* und *b*, die durch die Wasserkühlung kalt gehalten werden, dichten das Entladungsrohr ab. Der durchbohrte Anodenkörper *A* trägt auf der einen Seite das Beobachtungsfenster *F* (schräg weit schraffiert) und auf der anderen einen einschraubbaren Einsatz *E* aus Aluminium (schräg eng schraffiert). Der Kathodenkörper *K* ist ebenfalls durchbohrt. Er trägt auf der der Anode abgewendeten Seite den mit Siegellack eingekitteten Glasschliff *S* (schräg weit schraffiert). Dieser ist am Ende durch eine Metallkappe *P* abgeschlossen. Durch den Schliff *S* läßt sich die eigentliche Kathode, das Aluminiumtöpfchen *T* (schräg eng schraffiert), mittels der einschraubbaren Metallstange *M* in den Kathodenkörper einführen. Das Gewinde *L* dient lediglich dazu, die Lage des Kathodentöpfchens *T* so zu fixieren, daß sein Rand genau mit dem Rand des Kathodenkörpers *K* abschneidet.

Der wesentliche Bestandteil der Röhre ist nun das Aluminiumtöpfchen *T*. Es muß sehr genau in die Durchbohrung des Kathodenkörpers hineinpassen, damit die durch die Entladung erzeugte Wärme möglichst schnell an die Wasserkühlung abgegeben wird. Der Sitz der leuchtenden Entladung ist der Hohlraum *H*. Sein Durchmesser beträgt ~ 4 mm und seine Tiefe ~ 15 mm. Die Stirnfläche des Töpfchens ist schwach ausgehöhlt. Etwa 1 mm unterhalb des inneren Randes des Töpfchens führen sechs $\sim 0{,}8$ mm weite Kanäle radial nach außen. Diese Kanäle sind durch die Nute *N* miteinander verbunden, die um das Töpfchen außen herumläuft. Diese Nute *N* steht ihrerseits in Verbindung mit der Nute *R*, die parallel zur Längsachse des Töpfchens verläuft.

Schließlich befinden sich am Anodenkörper *A* noch der Stutzen *Z*, der bei *U* in die Röhre eintritt, und am Kathodenkörper *K* der Stutzen *W*, der bei *V* in die Röhre eintritt. Diese Stutzen dienen zur Zuführung bzw. Ableitung des Edelgases, welches die Entladung trägt.

Zum Verständnis der Wirkungsweise der Röhre ist in Fig. 2 das Schema des Kreislaufs (nicht maßstabgerecht), in dem die Röhre eingebaut ist, wiedergegeben. Der Kreislauf ist mit einem Edelgas gefüllt. Der Gasdruck beträgt je nach den gewünschten Bedingungen $^1/_{10}$ bis 3 mm Hg. Die einstufige Quecksilberdiffusionspumpe saugt durch die Öffnung *V* (Stutzen *W*) der Röhre das Edelgas mit den im Entladungsraum frei werdenden Verunreinigungen (Kohlenoxyde, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff usw.) heraus. In der Kühltasche *B*, die durch flüssige Luft gekühlt ist, werden diese verunreinigenden Gase bis auf den Wasserstoff kondensiert. Das Gemisch von Wasserstoff und Edelgas tritt jetzt bei *X* in die Pumpe ein und wird bei *Y* wieder hinausgedrückt. Es passiert jetzt ein etwa $^3/_4$ m

langes Quarzrohr D, das mit Kupferoxyd beschickt ist und von außen durch eine Drahtspirale elektrisch geheizt wird. Dort wird der Wasserstoff absorbiert. Das wasserstoffreie Edelgas strömt dann durch eine zweite Kühltasche C, in der aus der Pumpe mitgerissene Quecksilberatome kondensiert werden. Durch den Stutzen Z tritt dann bei U das gereinigte Edelgas wieder in die Röhre ein. Durch die dauernde Wirkung dieses

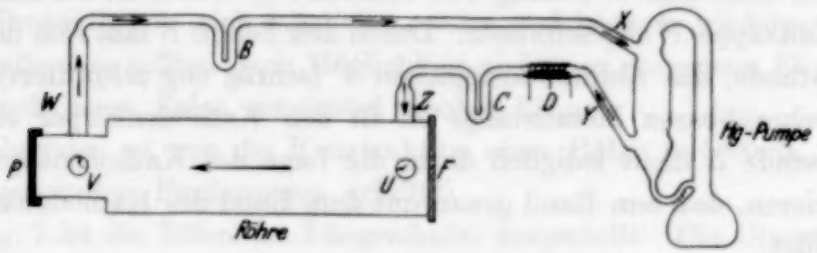


Fig. 2. Schema des Kreislaufs.

Kreislaufes wird erreicht, daß die Röhre sich schnell reinigt, obwohl sie im wesentlichen aus Metall gebaut ist, das bekanntlich im Vakuum anfänglich Gase abgibt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, strömt das reine Edelgas zuerst durch den Anodenkörper und tritt dann in den Hohlraum H des Kathodentöpfchens T. Dort biegt der Gasstrom um und entweicht durch die sechs kleinen Kanäle über die Nute N in die Nute R. Von dort verläßt das Gas durch die Öffnung V (Stutzen W) wieder die Röhre. Durch diese Strömungsanordnung ist vor der Kathode ein „Gasfenster" geschaffen, welches die Diffusion der im Hohlraum H zerstäubten Atome aus diesem Hohlraum heraus möglichst herabdrücken soll. Dies ist eine wichtige Vorbedingung, um die Röhre mit sehr geringen Substanzmengen betreiben zu können.

Wenn man nun Kathode und Anode mit einer Gleichstromquelle verbindet, kann man eine so dimensionierte Röhre ohne weiteres mit Strömen bis $^1/_2$ Amp. belasten. Für unsere Zwecke genügten jedoch Ströme von 50 bis 100 mA. Die an der Röhre unmittelbar gemessenen Spannungen betragen etwa 200 bis 300 Volt. Beim Brennen der Röhre beobachtet man lediglich das negative Glimmlicht im Hohlraum H. Dadurch, daß die Stirnflächen von Anode und Kathode nur ~ 1 mm voneinander entfernt sind, bildet sich an der Stirnfläche der Kathode kein Glimmlicht aus. Anodisches Leuchten ist nicht zu bemerken. Die gesamte Energie ist also im Hohlraum H konzentriert.

Nach einigen Vorversuchen haben wir als Material für das Kathodentöpfchen T Aluminium gewählt. Erstens, weil es auch bei Benutzung von

Edelgasen relativ wenig zerstäubt, zweitens, weil es ein sehr linienarmes Spektrum aussendet, drittens, weil die Wellenlängen des Spektrums durch die Paschenschen Arbeiten[1]) genau bekannt sind, und viertens, weil Aluminium auch eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, so daß die im Entladungsraum entstehende Wärme schnell an die Wasserkühlung abgegeben wird.

Die eigentliche Beschickung der Röhre geht nun in der Weise vor sich, daß man das zu untersuchende Element in Pulverform mit Hilfe eines Glasstäbchens an den Wandungen des Hohlraumes *H* möglichst gleichförmig verreibt. Für eine Füllung der Kathode braucht man eine Substanzmenge von 1 bis 10 mg. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob man das zu untersuchende Element in reiner Form oder als Oxyd, Chlorid, Jodid, Sulfat usw. zur Verfügung hat; denn in der Entladung reduzieren sich diese Verbindungen von selbst. Die verschiedenen Verbindungen unterscheiden sich nur durch ihre verschiedene Einbrenndauer. Während bei Verwendung von reinen Metallen und Oxyden die Röhre schon nach wenigen Minuten das Spektrum des zu untersuchenden Elements lichtstark ausstrahlt, muß man z. B. bei Sulfaten etwa $^1/_2$ Stunde die Röhre einbrennen, bis man das gewünschte Spektrum rein und lichtstark erhält.

Nach Beschickung der Röhre wird zuerst der Kreislauf mittels einer mehrstufigen Diffusionspumpe möglichst gut ausgepumpt. Je besser man den Kreislauf zuerst auspumpt, desto schneller reinigt sich die Röhre und desto heller ist das Leuchten der zu untersuchenden Substanz. Die von uns gemessenen Drucke sind kleiner als 10^{-4} mm Hg gewesen. Dann wird der Kreislauf mit Edelgas von $^1/_{10}$ bis 3 mm Hg Druck, je nach den gewünschten Bedingungen, gefüllt. Beim Anlegen der Spannung leuchtet zunächst nur das Edelgas, und zwar sitzt die Leuchterscheinung anfangs nur in der Öffnung des Hohlraumes, weil die Wandung im Innern des Hohlraumes durch den dünnen Überzug des Salzes noch nichtleitend ist. Erst nach einigen Minuten frißt sich das negative Glimmlicht ganz in das Innere des Hohlraumes hinein. Nach unseren Beobachtungen begünstigt die Aushöhlung der Stirnfläche des Aluminiumtöpfchens *T* das Hineinfressen des Glimmlichtes. Dabei wird offensichtlich das Salz reduziert. Die Wandung ist dann mit einem dünnen Überzug des reinen Elements bedeckt. Jetzt wird das Leuchten des Edelgases wesentlich schwächer, und die Linien des Elements treten hervor. Während zuerst im Untergrund noch schwach Banden von verunreinigenden Gasen zu sehen sind, ver-

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 537, 1923.

schwinden diese durch die Wirkung des Kreislaufes bald, und man beobachtet im Spektralapparat auf schwarzem Untergrund helleuchtend die Linien des gesuchten Spektrums. Die Linien des Edelgases verschwinden zwar nicht ganz, jedoch nimmt ihre Intensität so weit ab, daß man nur die stärkeren Linien beobachtet.

Die Röhre brennt im sauberen Zustande etwa 2 bis 5 Stunden mit unveränderter Helligkeit. Erst nach dieser Zeit wird das Spektrum der untersuchten Substanz lichtschwächer. Für unsere Hyperfeinstrukturaufnamen sind Belichtungszeiten bis maximal 2 Stunden vollkommen ausreichend gewesen, um auch schwache Linien des untersuchten Spektrums zu photographieren. Zur Beurteilung der Lichtstärke der Anordnung sei noch bemerkt, daß die intensivsten Spektrallinien bei der Benutzung des Zeissschen Prismen-Vorzerlegungsapparates und eines dazwischengeschalteten Fabry-Perot-Etalons bereits nach einigen Sekunden ein gut geschwärztes Hyperfeinstrukturbild liefern[1]). Wir haben den Spektralbereich von Ultrarot bis 4000 Å herunter mit den handelsüblichen sensibilisierten Platten untersucht, indem wir die Platten unmittelbar vor der Benutzung noch durch ein Ammoniakbad hypersensibilisiert haben.

Den eigentlichen Anregungsprozeß der untersuchten Substanz hat man sich etwa so vorzustellen. Die positiven Ionen des Edelgases, die im Kathodendunkelraum beschleunigt werden, schlagen aus der Wandung des Hohlraumes die Atome des untersuchten Elements heraus. Diese nehmen durch Zusammenstöße mit Edelgasatomen die Temperatur des Edelgases an. Wir erhalten dadurch auch bei sehr schwer schmelzbaren Elementen Dampftemperaturen, die der Temperatur der wassergekühlten Röhre sehr nahe liegen, was wir experimentell an der außerordentlichen Schärfe der Hyperfeinstrukturkomponenten nachweisen können. Im Hohlraum *H* haben wir also jetzt außer dem hohen Druck des Edelgases den geringen Dampfdruck unserer untersuchten Substanz gewissermaßen als schwache Verunreinigung. Diese wird jetzt, wie es bereits an anderen Orten (l. c.) beschrieben ist, durch Edelgasatome, die sich im metastabilen Zustand befinden, zum Leuchten angeregt. Und zwar geht, wie die Leuchterscheinungen beweisen, ein ganz bedeutender Teil der gesamten Entladungsenergie in die wenigen Atome des untersuchten Elements über. Damit ist experimentell erreicht, daß ein unverhältnismäßig hoher Bruchteil der

[1]) Wenn es sich nur darum handelt, das einfache Spektrum (ohne Fabry-Perot-Etalon) aufzunehmen, sind die Belichtungszeiten wesentlich kürzer; man kann in diesem Falle mit einer noch geringeren Substanzmenge auskommen.

Atome der untersuchten Substanz angeregt ist, daß also trotz des geringen Dampfdruckes eine große Lichtausbeute des untersuchten Elements erreicht wird. Bei dem die Entladung tragenden Edelgas muß das Verhältnis der angeregten Atome zur Gesamtzahl der Atome viel ungünstiger sein, denn sonst wäre das schwache Leuchten des Edelgases trotz seines viel höheren Gesamtdruckes nicht zu verstehen.

Bisher ist nur allgemein von Edelgas die Rede gewesen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Wahl des Edelgases für das Leuchtphänomen von entscheidender Bedeutung ist. Bei der Verwendung von reinem Helium haben wir im allgemeinen nur eine schwache Zerstäubung der untersuchten Substanz beobachtet, während reines Argon als Füllgas eine recht intensive Zerstäubung des untersuchten Elements hervorruft. Wir sind geneigt, diese Erscheinung auf irgendeine Eigenschaft des Argonatoms, vielleicht seine größere Masse, zurückzuführen. Die Lichtstärke des untersuchten Spektrums war im allgemeinen dann am stärksten, wenn wir Helium und Argon zu etwa gleichen Teilen gemischt als Füllgas verwendeten. Es scheint dann so zu sein, daß das Argon im wesentlichen die starke Zerstäubung der untersuchten Substanz bewirkt, während die große Energie der metastabilen Heliumatome (20 Volt gegen 11 Volt beim Argon) vorzugsweise zur Anregung der zerstäubten Atome dient. Vielleicht ist aber die Wirkungsweise dieses Gasgemisches noch komplizierter. Bei der Verwendung von Neon und Xenon haben wir bisher keine besseren Resultate in unserem Beobachtungsbereich erzielt. (Bei Xenon darf man für die Kühltaschen *B* und *C* (Fig. 2) nur feste Kohlensäure verwenden, weil Xenon bei der Temperatur der flüssigen Luft bereits kondensiert wird.)

Obwohl durch die Anwendung des „Gasfensters" das Hinausdiffundieren der zerstäubten Atome aus dem Entladungsraum *H* weitgehend herabgedrückt wird, schlagen sich doch im Laufe von Stunden geringe Mengen der untersuchten Substanz auf dem Anodeneinsatz *E* nieder; alle anderen Teile der Röhre bleiben frei von zerstäubtem Material. Schraubt man nun nach Beendigung einer Untersuchung den Einsatz *E* heraus, dann braucht man nur die Oberfläche von *E* und die Oberfläche des Hohlraumes *H* chemisch zu behandeln, um die untersuchte Substanz praktisch restlos wiederzugewinnen. Hierbei ist auch die Verwendung von Aluminium als Material für den Einsatz und für das Kathodentöpfchen besonders vorteilhaft. In das Innere der engen Kanäle diffundiert praktisch keine zerstäubte Substanz hinein; vielmehr setzen sich die Atome an den Öffnungen der Kanäle nieder und werden von dort durch Zerstäubung wieder der Entladung zugeführt.

Bei den ersten Versuchen mit dieser Anordnung störte anfangs eine starke Zerstäubung des Aluminiums am Rande des Hohlraumes *H*. Das Aluminium wanderte in das Innere des Hohlraumes hinein und bedeckte dann die zu untersuchende Substanz, so daß sie nicht mehr durch Zerstäubung in den Entladungsraum gelangen konnte. Nach der Einführung der kleinen Kanäle fiel diese unangenehme Zerstäubung fort. Im allgemeinen tritt jetzt nach mehrstündiger Brenndauer eine Abnahme des Leuchtens des untersuchten Elements ein, wenn die Schichtdicke der untersuchten Substanz durch das langsame Hinausdiffundieren der Atome so dünn geworden ist, daß auch Aluminiumatome mit zerstäubt werden. Diese bedecken nach und nach die ganze Oberfläche des Hohlraumes. Dann ist eine neue Beschickung der Röhre notwendig.

Zum Schluß sei noch betont, daß diese Röhre bereits bei einer Anzahl von Untersuchungen ihre Brauchbarkeit bewiesen hat. Es sind damit bisher untersucht worden: Protaktinium[1]), Cassiopeium[2]) (Lutecium), Terbium[3]), Samarium[4]), Scandium[5]), Thulium[6]), Yttrium[6]), Rhodium[6]), Holmium[7]) und Europium[7]).

Die hier wiedergegebene Konstruktion der Röhre stellt nicht eine endgültige Ausführungsform dar. Unter Benutzung der oben angegebenen Prinzipien lassen sich die experimentellen Anforderungen an die Röhre noch wesentlich verschärfen[8]). So ist es sicher möglich, z. B. durch Verkleinerung des Kathodenhohlraumes und durch die Art der Einführung der untersuchten Substanz, die zu einer Untersuchung benötigten Mengen noch weiter herabzudrücken. Wir sind sogar geneigt anzunehmen, daß wir auf diesem Wege dazu kommen werden, in günstigen Fällen die mechanischen Momente der künstlich erzeugten radioaktiven Atomkerne zu bestimmen. Wesentlich leichter scheint uns noch das Problem zu sein, mit dieser Anordnung bei Kernumwandlungen den spektroskopischen Nachweis des Entstehens neuer nichtradioaktiver Atomkerne zu führen. Man hätte

---

[1]) H. Schüler, H. Gollnow, Naturwissensch. **22**, 511, 1934. — [2]) H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda **22**, 714, 1934. — [3]) H. Schüler, H. Gollnow, ebenda **22**, 730, 1934. — [4]) H. Schüler und Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **92**, 148, 1934. — [5]) H. Schüler, Th. Schmidt, Naturwissensch. **22**, 758, 1934. — [6]) H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda **22**, 838, 1934. — [7]) Im Erscheinen. — [8]) Wir werden in nächster Zeit über die Konstruktion einer Röhre berichten, bei der unter Wahrung aller Vorteile dieser Röhre die Elektroden mit flüssiger Luft statt mit Wasser gekühlt werden. Dadurch wird eine für gewisse Fälle nötige noch größere Schärfe der Hyperfeinstrukturbilder erreicht.

dann nur mit dem Prismenapparat ohne Fabry-Perot-Etalon, also bei wesentlich größerer Lichtstärke, die Restlinien des neu entstehenden Elementes nachzuweisen. Vor allen Dingen muß man immer im Auge behalten, daß man ja die hinausdiffundierten Substanzmengen wiedergewinnen und von neuem die Röhre damit beschicken kann.

Wir möchten diese Veröffentlichung nicht schließen, ohne der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Apparate zu danken, die sie uns für unsere Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat.

Es sei auch der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen gedankt, die uns stets in entgegenkommender Weise die benötigten reinen Edelgase kostenlos überlassen hat.

Diese Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Bemerkung über die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls.

Von **G. Steensholt** in Oslo.

(Eingegangen am 10. Januar 1935.)

§ 1. Bei dem Problem der exakten Berechnung der Polarisierbarkeit der Atome und der Moleküle stößt man bekanntlich auf außerordentlich große mathematische Schwierigkeiten. Schon für Atome ist die exakte Berechnung nur in den einfachsten Fällen gelungen. Für Moleküle werden die Rechnungen noch sehr viel komplizierter, und das Problem ist bis jetzt in keinem einzigen Falle in quantitativer Weise befriedigend gelöst. Für das Wasserstoffmolekülion ist eine Berechnung der mittleren Polarisierbarkeit von Unsöld[1]) gegeben, und für das Wasserstoffmolekül hat Mrowka[2]) eine vollständige Berechnung des Polarisierbarkeitsellipsoids versucht. Gegen seine Rechnungen sind aber Einwände erhoben[3]), indem bei dem benutzten Störungsverfahren nur diskrete Zwischenzustände berücksichtigt sind, und das Kontinuum ganz vernachlässigt ist. Da außerdem unzutreffende Annahmen über die Orthogonalität von Eigenfunktionen eingeführt wurden, dürfte nach Placzek (l. c.) der Übereinstimmung des Mrowkaschen Ergebnisses mit der Erfahrung keine Bedeutung beizumessen sein.

Bei dieser Sachlage dürfte es erlaubt sein, die Ergebnisse einer nach einer Variationsmethode durchgeführten Rechnung über H_2 kurz mitzuteilen, die eine gewisse Seite des Problems einigermaßen fördern dürften, obwohl die erlangte Genauigkeit noch zu wünschen übrig läßt.

Wählen wir die Kernverbindungslinie als z-Achse eines cartesischen Koordinatensystems, so wird das Moment in dieser Richtung

$$\mu_z = \int u^2 (z_1 + z_2)\, \mathrm{d}\tau / \int u^2\, \mathrm{d}\tau. \tag{1}$$

Das Moment senkrecht zur Kernverbindungslinie wird entsprechend

$$\mu_x = \mu_y = \int u^2 (x_1 + x_2)\, \mathrm{d}\tau / \int u^2\, \mathrm{d}\tau. \tag{2}$$

Hieraus ergeben sich dann sofort die entsprechenden Polarisierbarkeiten, d. h. die von der Feldstärke 1 induzierten Momente. Das Problem läuft

---

[1]) A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927. — [2]) B. Mrowka, ebenda **76** 300, 1932. — [3]) G. Placzek, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. 6, 2. Teil

also darauf hinaus, die Funktion U, d. h. die Eigenfunktion des Moleküls im elektrischen Felde, zu bestimmen. Eine exakte Bestimmung von U scheint zur Zeit außerhalb der Grenzen des Möglichen zu liegen, und auch die Gewinnung einer brauchbaren Approximation ist schwierig. Um eine Näherung zu erhalten, haben wir die von Hylleraas[1]) ausgearbeitete Variationsmethode angewandt, die im folgenden kurz auseinandergesetzt werden soll.

§ 2. Die Variationsmethode von Hylleraas. Wir betrachten die Gleichung

$$(H_0 + \lambda H_1 - E)\, U = 0, \tag{3}$$

wo H_0 der ungestörte Hamiltonsche Operator ist. H_1 ist der Störungsoperator, λ der Störungsparameter, E der gestörte und E_0 der ungestörte Eigenwert. H_0 und H_1 werden als selbstadjungiert vorausgesetzt, d. h.

$$\int f H g\, \tau = \int g H f \tau, \quad H = \begin{cases} H_0 \\ H_1 \end{cases}, \tag{4}$$

wo f und g beliebige Funktionen sind. Wir machen den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots \\ U &= U_0 + \lambda U_1 + \lambda^2 U_2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

und erhalten durch Einsetzen von (5) in (3)

$$\left.\begin{aligned} &H_0 U_0 - E_0 U_0 = 0, \\ &H_0 U_1 - E_0 U_1 + H_1 U_0 - E_1 U_0 = 0, \\ &H_0 U_2 - E_0 U_2 + H_1 U_1 - E_1 U_1 - E_2 U_0 = 0 \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

U_0 wird als bekannt und normiert vorausgesetzt. Aus (6) ergibt sich nun sehr leicht

$$E_1 = \int U_0 H_1 U_0 \varphi\, \tau, \tag{7}$$

das bekannte Resultat der gewöhnlichen Störungstheorie. Weiter läßt sich durch Übergang zu einem Variationsprinzip zeigen, daß die Störungsenergie zweiter Ordnung durch den Ausdruck gegeben ist

$$E_2 = \text{Min.} = 2\int U_1 H_1 U_0 \varphi\, \tau + \int U_1 H_0 U_1 \varphi\, \tau - E_0 \int U_1^2\, \tau - 2 E_1 \int U_0 U_1 \tau, \tag{8}$$

wobei der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung durch Variation von U_1 zu einem Extremum zu machen ist.

---

[1]) Egil A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **65**, 209, 1930; vgl. auch H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1. Berlin, Springer, 1933.

Der Ausdruck (8) kann dadurch in eine vorteilhaftere Form gebracht werden, daß man setzt

$$U_1 = U_0 \varphi, \tag{9}$$

wo φ eine geeignet zu wählende Funktion ist. In unserem Falle erhalten wir dann

$$E_2 = \int U_0^2 (H_1 \varphi + \tfrac{1}{4} \operatorname{grad}^2 \varphi - E_1 \varphi) \tau = \text{Min.} \tag{10}$$

§ 3. Anwendung auf H_2. Aus (9) und (10) können wir eine Näherung für die Eigenfunktion des Moleküls in einem elektrischen Felde F längs der z- bzw. der x- und y-Achse erhalten. Betrachten wir zuerst den Fall eines Feldes in der Richtung der Kernverbindungslinie. Dann wird

$$E_1 = 0, \quad H_1 = z_1 + z_2, \quad \lambda = F. \tag{11}$$

Wir versuchen zuerst den Ansatz

$$\varphi = \alpha (z_1 + z_2). \tag{12}$$

wo α eine durch Variation zu bestimmende Konstante ist. Für U_0 wählen wir die einfache Wangsche Eigenfunktion[1])

$$U_0 = e^{-Z(r_1 + p_2)} + e^{-Z(r_2 + p_1)}, \tag{13}$$

wo $r_1 \cdot p_1$ und $r_2 \cdot p_2$ die Abstände des ersten bzw. des zweiten Elektrons von den beiden Kernen bezeichnen. Die auszuführenden Integrationen sind alle elementar, aber langwierig. Wir erhielten schließlich

$$\mu_z = 7{,}7 \cdot 10^{-25}\ \text{cm}^3.$$

Für den Fall eines Feldes senkrecht zur Kernverbindungslinie haben wir

$$H_1 = x_1 + x_2, \quad E_1 = 0, \quad \lambda = F. \tag{14}$$

Mit dem Ansatz

$$\varphi = \alpha (x_1 + x_2)$$

erhalten wir durch eine entsprechende langwierige Rechnung

$$\mu_x = \mu_y = 5{,}2 \cdot 10^{-25}\ \text{cm}^3.$$

Die Anisotropie beträgt demnach

$$|\mu_x - \mu_z| = 2{,}5 \cdot 10^{-25}\ \text{cm}^3$$

[1]) S. C. Wang, Phys. Rev. **31**, 579, 1928.

gegenüber dem experimentellen Wert $3{,}6 \cdot 10^{-25}$ cm^3; Übereinstimmung ist also nicht. Die Hauptursache der Unstimmigkeit ist wohl darin zu suchen, daß wir die Wangsche Eigenfunktion benutzt haben, die zwar wohl die beste unter den für praktische Zwecke in Frage kommenden Eigenfunktionen des H_2-Grundzustandes ist, aber doch keine gute Annäherung für den wirklichen Verlauf der Eigenfunktion geben kann. Die durch diese Wahl von U_0 bedingte Ungenauigkeit unserer Resultate kann nicht durch noch so zweckmäßige Wahl von φ beseitigt werden.

Als interessantestes Ergebnis möchten wir den Umstand hervorheben, daß $\mu_x < \mu_z$ gefunden wurde, im Gegensatz zu dem Resultat von Mrowka (l. c.). Die wellenmechanische Rechnung wäre demnach doch in Übereinstimmung mit der Silbersteinschen Theorie[1]).

Blindern bei Oslo, Institut für theoretische Astrophysik.

---

[1]) Vgl. H. Stuart, Molekülstruktur. Kap. 4. Berlin, Springer, 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim Nr. 89.)

Raman-Effekt und freie Drehbarkeit.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1935.)

Es wurde der Depolarisationsgrad in Raman-Spektren von Molekülen des Typus $X_2YC-CYX_2$ gemessen. Die Resultate werden auf Grund der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek und mit besonderer Berücksichtigung der Frage nach der freien Drehbarkeit der zwei Molekülhälften gegeneinander diskutiert. Die Depolarisationsmessungen in den Raman-Spektren von 1, 2-Dichloräthan, 1, 2-Dibromäthan und 1, 2-Tetrachloräthan lassen sich unter der Annahme, daß diese Molekülformen im wesentlichen von der Transform aufgebaut sind, einfach deuten.

1. Einleitung. In einer eben erschienenen Arbeit[1]) haben wir die Resultate von Depolarisationsmessungen in den Raman-Spektren einer Reihe ausgewählter Moleküle gegeben. Die Messungen wurden im Lichte der Placzekschen[2]) Polarisierbarkeitstheorie in Verbindung mit strukturellen Fragen diskutiert. Die Untersuchungen umfaßten neben einer Reihe normaler Alkohole, Cyclohexan, Formaldehyd und Aceton auch 1, 2-Dichloräthan. Die Untersuchung der Polarisationsverhältnisse des Raman-Spektrums des letztgenannten Moleküls hat in Verbindung mit der Frage nach der freien Drehbarkeit der zwei Molekülhälften gegeneinander ein besonderes Interesse. Wir wollen hier die früheren Messungen an 1, 2-Dichloräthan weiter diskutieren und geben zur selben Zeit die Resultate von ähnlichen Messungen an den verwandten Molekülen 1, 2-Dibromäthan und 1, 2-Tetrachloräthan wieder.

2. Resultate. Die experimentellen Bedingungen sind in früheren Arbeiten[3]) eingehend behandelt worden, wofür wir hier die gefundenen Resultate nur kurz wiedergegeben. In Fig. 1 sind die σ- und π-Schwingungen der Raman-Spektren von 1, 2-Dichlor- und 1, 2-Dibromäthan reproduziert. In Tabelle 1, 2 und 3 wird man die gemessene Intensität I und den Depolarisationsgrad ϱ der Raman-Frequenzen $\Delta\nu\,\mathrm{cm}^{-1}$ finden.

---

[1]) B. Trumpy, Kgl. Nor. Vid. Selsk. Skr. Nr. 10, 1935. — [2]) G. Placzek, Handb. d. Radiologie **6**, 2 D., 205, 1934. — [3]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **88**, 226, 1934; **90**, 133, 1934.

Tabelle 1. 1, 2-Dichloräthan.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ
260	1/2	P?	880	0	D
300	5	0,30	940	3	0,50 u
410	1	0,87	1440	36	0,83
651	10	0,18	2953	15	0,15
672	1	0,88	3000	3	0,85
754	12	0,26			

Tabelle 2. 1, 2-Dibromäthan.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ
189	8	0,29	1252	9	0,38
554	3	0,07	1440	2	0,7 u
657	20	0,33	2950	8	0,15
1048	2	D?	2968		D

Tabelle 3. Tetrachloräthan.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	I	ϱ
171	5	0,62	641	6	0,05
238	4	0,60	799	7 b	0,51
289	4	* 0,7 u	1210	1	D
350	8	0,14	2980	9	0,30
540	2	D			

* Wahrscheinlich depolarisiert. Die Linie 289 ist von der Linie 350, die von der Hg-Linie 4347 erregt ist, überdeckt.

3. Diskussion. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Molekültypen sind wegen der Frage nach der freien Drehbarkeit der zwei Molekülhälften CXY_2 gegeneinander von besonderem Interesse. Das Problem der freien Drehbarkeit bei einfacher und doppelter C—C-Bindung ist früher eingehend von K. L. Wolf[1]) auf physikalischer Grundlage behandelt worden. Die Schlüsse, die aus Momentmessungen, Interferenzmessungen an Gasen und Dämpfen, der Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität und der Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente gezogen werden können, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

1. Bei tiefen Temperaturen kommt praktisch nur eine ganz bestimmte Konfiguration in Frage.

[1]) K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1, 1931.

2. Bei mittleren Temperaturen besteht meistens ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen mehreren Konfigurationen (cis und trans) und

3. bei hohen Temperaturen findet eine fast ganz indifferente Rotation der beiden Molekülhälften um die gemeinsame Achse statt.

Für Dichloräthan ist nachgewiesen worden, daß das Moment stark temperaturabhängig ist und kleiner ist als für freie Rotation sich berechnen

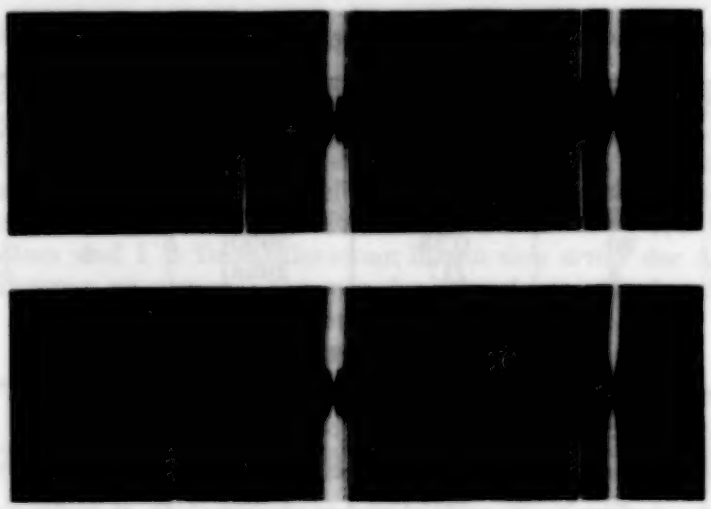


Fig. 1. σ- und π-Schwingung der Ramanspektren von a) 1, 2-Dichlor- und b) 1, 2-Dibromäthan.

läßt. Man darf also annehmen, daß für Dichloräthan und dann wahrscheinlich auch für die anderen hier behandelten Moleküle die obige Auffassung 2 gilt, und daß in diesen Molekülen zwei rotationsisomere Formen, eine Trans-Form und eine Cis-Form mit der erstgenannten als der stabilsten Form bestehen. Wir erwähnen hier die Messungen des Dipolmoments von Mizushima und Higasi[1]) und die Röntgeninterferenzmessungen von Erhardt[2]), die beide darauf hindeuten, daß das Dichloräthan im wesentlichen von der Trans-Form aufgebaut ist. In Fig. 2 sind die zwei Molekülformen wiedergegeben, *a* ist die Trans-Form, *b* die Cis-Form. Die erstere hat die Symmetrie C_{2h} mit Symmetriezentrum, die letztere die Symmetrie C_{2v}. Im Raman-Spektrum der Cis-Form sind sämtliche 18 Grundfrequenzen erlaubt, und man sollte daher in diesem Falle ein sehr linienreiches Spektrum mit einer Reihe vollständig depolarisierter Frequenzen erwarten. Dies ist aber, wie die Tabellen 1 bis 3 zeigen, nicht der Fall. Im Raman-Spektrum der Trans-

[1]) S. Mizushima u. K. Higasi, Proc. Imp. Acad. Japan **8**, 482, 1932; Phys. ZS. **35**, 905, 1934. — [2]) F. Erhardt, ebenda **33**, 605, 1932.

Form dagegen sind nur neun Grundfrequenzen erlaubt. Dies geht aus dem Schwingungsschema in der Tabelle 4 klar hervor. Hier bedeutet σ die Ebene

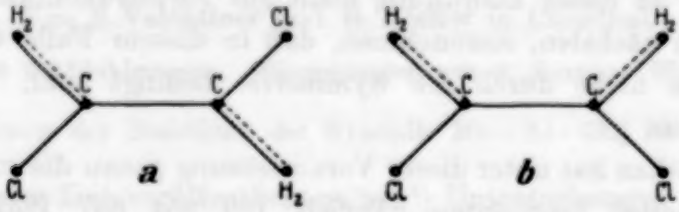


Fig. 2. Konfiguration des Trans- und Cis-1, 2-Dichloräthans.

der zwei an das C-Atom gebundenen gleichen Atome (in Dichloräthan z. B. die Ebene der Chloratome), i ist das Symmetriezentrum.

Tabelle 4. Schwingungsschema und Zuordnungen.

Schwingung	σ	i	Anzahl	1, 2-Dichloräthan	1, 2-Dibromäthan	Tetrachloräthan
A_g	s	s	6	260, 300, 651, 754, 940, 1440(?), 2953	189, 554, 657, 1440, 2950, 1252	170, 238, 350, 641, 799, 2980
A_u	a	a	4. verb.			
B_g	a	s	3	410, 672(?), 880, 3000	1048, 2968	289(?), 540, 1210
B_u	s	a	5. verb.			

Die sechs A_g-Schwingungen sind totalsymmetrisch und sind alle im Raman-Effekt erlaubt. Als Grundtöne neben diesen totalsymmetrischen Schwingungen sind auch die drei antisymmetrischen Schwingungen B_g mit $\varrho = {}^6/_7$ erlaubt. Dies Schwingungsbild scheint mit den Daten der Tabellen 1 bis 3 im guten Einklang zu stehen. Auf dieser Grundlage dürfen wir annehmen, daß die von uns untersuchten Molekültypen im wesentlichen von der Trans-Form aufgebaut sind, und auf Grund der Depolarisationsmessungen dürfen wir weiter die Zuordnungen der Tabelle 4 vorschlagen. In dieser Verbindung möchten wir aber betonen, daß auch Kombinationstöne der Form $A_g + B_g$ und $A_u + B_u$ möglich sind. Die zu B_u gehörige Torsionsschwingung ist nämlich recht anharmonisch anzunehmen. Was die Zuordnungen der Tabelle 4 anbelangt, möchten wir dann folgendes bemerken: Die bekannte Frequenz 1440 des Dichlor- und Dibromäthans, die gewöhnlich der niedrigen totalsymmetrischen CH_2-Frequenz zugeschrieben wird, hat in den hier untersuchten Fällen einen recht hohen Depolarisationsgrad (beinahe ${}^6/_7$). Wie früher gezeigt[1]) wurde, ist dies auch für die ent-

[1]) B. Trumpy, l. c.

sprechende Schwingung der symmetrischen Moleküle CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 der Fall, was auf eine falsche Zuordnung hinzudeuten scheint.

Da aber an dieser Zuordnung nicht gut vorbeizukommen ist, liegt es vielleicht am nächsten, anzunehmen, daß in diesem Falle die Spur aus Gründen, die nicht durch die Symmetrie bedingt sind, verschwindet bzw. sehr klein ist.

Dibromäthan hat unter dieser Voraussetzung genau die zu erwartenden sechs polarisierten Frequenzen, nämlich: 189, 554, 657, 1252, 1440, 2950. Die zwei depolarisierten Frequenzen 1048 und 2968 sind dann als B_g-Schwingungen zu deuten. Für Tetrachloräthan ist die Zuordnung auch leicht durchführbar. Bei Dichloräthan liegen aber mehr als neun Linien vor, und zwei von ihnen müssen dann entweder als $A_g + B_g$, $A_u + B_u$ oder als Obertöne gedeutet werden.

Diese Arbeit ist mit Unterstützung von „Det Videnskapelige Forskningsfond av 1919" ausgeführt worden.

Trondheim, Physikal. Institut der technischen Hochschule, Januar 1935.

Über Heuslersche Legierungen.

Von S. Valentiner und G. Becker in Clausthal.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1935.)

Neuer Nachweis der Stabilität des Kristalls $Mn-Al-Cu_2$ bis etwa 300°.

Vor längerer Zeit veröffentlichten wir [1]) Untersuchungen an Heuslerschen Legierungen, die uns zu dem Resultat geführt hatten, „daß die $Mn-Al-Cu_2$-Kristalle, die auch in den Legierungen sich bilden können, die nicht aus 25% Mn, 25% Al, 50% Cu bestehen, die Träger der ferromagnetischen Eigenschaften sind, und zwar auch dann noch, wenn sie durch eingetretene Mn-Atome oder durch Auswechslung von Cu- und Mn-Atomen in geringer Zahl etwas verzwängt sind. Der von der Temperatur und vom Prozentgehalt der Komponenten abhängende Betrag an $Mn-Al-Cu_2$-Kristallen ist maßgebend für die Form der Magnetisierungskurve und für die Höhe der Sättigung." Unsere Messungen hatten ergeben, daß der Kristall in dem Gebiet bis 300° eine stabile Form darstellt, und daß die Legierung in stöchiometrischer Zusammensetzung bei der Alterung der stabilen $Mn-Al-Cu_2$-Kristallform zustrebt, während die nichtstöchiometrischen Legierungen je nach der Zusammensetzung mehr oder weniger starken Änderungen in dem Temperaturintervall von 0 bis 300° unterliegen. Danach sind die Alterungsvorgänge der stöchiometrisch zusammengesetzten Legierung bis etwa 300° gleicher Art und verlaufen nur um so schneller, je höher man die Alterungstemperatur wählt.

Demgegenüber vertritt Heusler [2]) in seiner ausführlichen Untersuchung der Legierungen bei Temperaturen bis zu 110° die Ansicht, daß auch die stöchiometrische Legierung beim Altern oberhalb 110° Umwandlungen anderer Art erfährt, und daß daher Resultate an Legierungen, die bei höherer Temperatur gealtert sind, mit solchen, die er untersucht hat, nichts zu tun hätten [3]).

Wenn wir auch der Meinung sind, daß aus unseren damaligen Messungen die Gleichartigkeit der Alterungserscheinungen der stöchiometrischen

---

[1]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **83**, 371, 1933. — [2]) O. Heusler, Ann. d. Phys. **19**, 155, 1934. — [3]) Mit dieser Begründung lehnt Heusler gleich im Anfang seiner Arbeit ein Eingehen auf unsere Messungen ab, trotzdem wir auch Messungen in dem von ihm untersuchten Temperaturgebiet ausgeführt haben, deren Ergebnisse sich mit seinen in guter Übereinstimmung befinden. Seine Bezugnahme auf unsere Arbeit in zwei Anmerkungen (auf die wir weiter unten in Anmerkung eingehen) ist leider mißverständlich.

Legierung im Intervall von 0 bis 300° zweifelsfrei hervorgeht, so haben wir doch noch weiter versucht, auf andere Weise zu einer Entscheidung dieser Frage zu kommen. Wir haben von neuem magnetische und elektrische Messungen angestellt, die unsere Ansicht zu bestätigen scheinen und die wir im folgenden wiedergeben.

a) Magnetische Untersuchungen. Die Legierung Nr. 61 mit 25% Mn, 25% Al, 50% Cu wurde nach dem Glühen bei 800° und Abschrecken zunächst 144 Stunden bei 120° gealtert. Die Fig. 1, in der die Kommutierungskurve vor (——) und nach (– – –) dem Altern eingetragen ist, läßt den Anstieg der Sättigungsintensität nach der Alterung erkennen. Darauf wurde die Probe weitere 40 Stunden bei 275° gealtert (– · – · –), wobei eine Änderung des Sättigungswertes nicht eingetreten ist, nur eine kleine Änderung des Verlaufs der Magnetisierungskurve, die auf ein Anwachsen der Kristallite schließen läßt. Ein weiteres Altern bei 275° während einer Zeit von 90 Stunden (.....) ergab eine weitere kleine Änderung im gleichen Sinne. Ein erneutes 168 Stunden langes Altern bei 120° (.....) brachte keine Änderung mehr hervor. Die Legierung Nr. 69 von der gleichen Zusammensetzung zeigte das gleiche Verhalten.

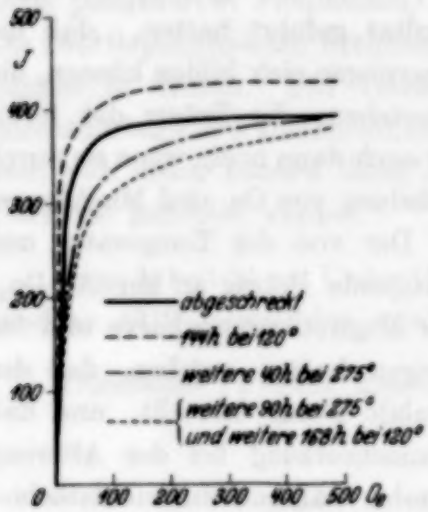


Fig. 1. Kommutierungskurven abgeschreckter und gealterter Mn—Al—Cu_2-Legierungen.

Daß die Sättigungsintensität merklich unabhängig von der Temperatur des Alterns unter 300° ist, ergaben überdies Messungen, die Fallot auf Veranlassung von Forrer in Straßburg an Material ausgeführt hat,

Tabelle 1.

	σ_∞, σ = Sättigung pro g	Magnetonenzahl [1]
1. Abgeschreckt von 800°, dann 8 Tage gealtert bei 270°	81,33	15,08
2. Abgeschreckt von 800°	76,87	14,26
3. Darauf 8 Tage gealtert bei 120° . .	81,67	15,17
4. Darauf 8 Tage gealtert bei 290° . .	83,21	15,43

[1]) Wir fanden 15,2, O. Heusler 15,6, entsprechend den nahezu gleichen Sättigungswerten, und schlossen daraus — auch Heusler tat das — auf rund 20 Weisssche Magnetonen bei vollständiger Alterung (Ordnung).

das wir ihm zur Verfügung gestellt hatten. Er fand, wie er uns brieflich mitteilte, an der gleichen Probe bei der von uns erbetenen Wärmebehandlung die in der Tabelle 1 in chronologischer Reihenfolge mitgeteilten Resultate.

b) Elektrische Messungen. Nach Beendigung der magnetischen Messungen haben wir die Probe Nr. 61 von neuem bei 800° geglüht und abgeschreckt und danach die Abhängigkeit ihres Leitvermögens von Temperatur und Alterung bestimmt. Es ergab sich die in Fig. 2 wiedergegebene

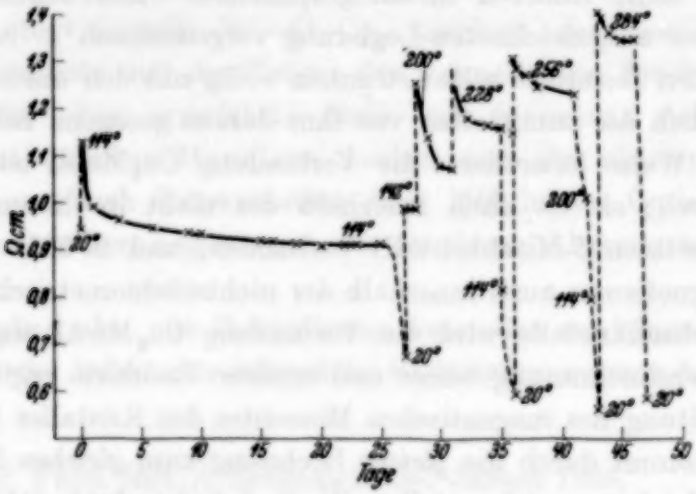


Fig. 2. Einfluß der Alterung auf den Widerstand.

Abhängigkeit des Widerstandes, der mit Hilfe von Stromspannungsmessungen festgestellt wurde. Als Ordinate ist in der graphischen Darstellung der Widerstand aufgetragen, als Abszisse die Zeit; die Kreuze bedeuten die Meßwerte. Aus den angeschriebenen Temperaturen ersieht man leicht die Wärmebehandlung. Der Stab lag während der ganzen Beobachtungsreihe in einem elektrischen Ofen, der auf die aus der graphischen Darstellung ersichtliche Temperatur gebracht wurde.

Man erkennt, daß die Alterung bei 114° zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes führt, die anfänglich sehr schnell erfolgt, dann langsamer und langsamer wird und sich auch in dem Wert des Widerstandes bei Zimmertemperatur nach der Alterung äußert. Darauffolgende Alterungen bei 200, 228, 256, 284° wirken ganz analog und setzen die Werte auch bei den tieferen Temperaturen weiter herab auf Werte, die sich voraussichtlich auch durch weitere Alterung bei den tieferen Temperaturen ergeben hätten, wenn nur die Alterung bei diesen Temperaturen lange genug durchgeführt worden wäre. Der Ausgangswert des Widerstandes von 0,95 Ω cm bei 20° wurde dagegen wieder erhalten, wenn das Material von oberhalb 350° abgeschreckt wurde. Während der darauffolgenden Alterung bei 254° trat

wiederum die Abnahme des Widerstandes bei dieser Temperatur und bei 20° auf.

Dieser erneute Beweis der Richtigkeit unserer Anschauungen verpflichtet zu prüfen, inwiefern denn die Resultate Heuslers unseren Anschauungen widersprechen. Beim näheren Zusehen ergibt sich, daß sein Schluß, die stöchiometrische Legierung erfahre oberhalb von 110° eine Umwandlung anderer Art, als durch Altern bei 110° experimentell nicht gestützt ist; seine früheren metallographischen Untersuchungen sind ja nicht an dieser ausgezeichneten Legierung vorgenommen[1]). Seine jetzigen experimentellen Resultate selbst stimmen völlig mit den unserigen überein und damit auch der unmittelbar von ihm daraus gezogene Schluß, den er in folgender Weise formuliert: die Verbindung Cu_2MnAl ist als Ganzes ferromagnetisch; sie ist auch innerhalb der nicht in diesem Verhältnis zusammengesetzten β-Mischkristalle vorhanden, und S. 201: „Als Träger des Ferromagnetismus auch innerhalb der nichtstöchiometrisch zusammengesetzten β-Mischkristalle wird die Verbindung Cu_2MnAl angesprochen." Die gute Übereinstimmung seiner und unserer Resultate ergibt sich auch aus der Ableitung des magnetischen Momentes des Kristalles $Mn-Al-Cu_2$. Heusler[2]) kommt durch die *gleiche* Rechnung zum *gleichen* Resultat, da er fast die *gleichen* experimentellen Werte bei den Intensitätsmessungen gewonnen hat wie wir.

Und mit der Angabe der Curie-Punkte der Legierungen steht es so: Wir fanden durch Messungen der Intensität der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen[3]) als Curie-Punkt des gealterten Kristalles $Mn-Al-Cu_2$ die Temperatur 330° und es ergab sich bei diesen Messungen ein stetiger und reversibler Verlauf der Abhängigkeit bis etwa zu dieser Temperatur; oberhalb der Temperatur trat Entmischung auf, die röntgenographisch nachgewiesen wurde und auf die magnetischen Eigenschaften von Einfluß war. Heusler dehnt seine Messungen nur bis 110° aus und findet bis dahin die gleiche Abhängigkeit, wie wir sie erhalten haben. Er

---

[1]) Es wäre wohl lohnend, die metallographischen Untersuchungen an der ausgezeichneten Legierung durchzuführen, zumal die jetzigen Kenntnisse der Zusammenhänge die Deutung zweifellos erleichtern. — [2]) Heusler schreibt (ohne Angabe unseres Resultats) allerdings nur: „Eine ähnliche Überschlagsrechnung haben S. Valentiner und G. Becker angestellt". Eine Entscheidung darüber, ob das Moment dem Mn allein oder dem ganzen Kristall zuzuschreiben ist, können die Messungen natürlich nicht geben und möchten wir ebensowenig treffen wie Heusler. — [3]) Heusler schreibt ohne Rücksicht auf unsere ausführlichen Messungsreihen und ohne Hinweis darauf: „diese (Abhängigkeit) ist in der bisherigen Literatur sehr vernachlässigt worden" (S. 188).

schließt dann freilich durch eine gewagte Extrapolation, die gegenüber unseren experimentellen Befunden gar keine Bedeutung hat, auf die Curietemperatur 450°. Eine experimentelle Bestimmung der Curie-Punkte der *nicht*stöchiometrischen Legierungen im ursprünglichen mehr oder weniger gealterten Zustande ist, wie wir auf S. 395 und 396 (l. c.) ausführen, wegen der Umwandlungen unter 300° nicht möglich und wir betonen dort, daß wir die an den verschiedenen Legierungen gefundene Temperatur des Verschwindens des Ferromagnetismus von rund 330° (s. unsere Fig. 11 bis 18) als den Curie-Punkt des Kristalls Mn–Al–Cu_2 ansehen, der beim Altern der Legierungen auftritt und der Träger der magnetischen Erscheinungen ist (vgl. auch die oben angeführte Stelle aus Heuslers Arbeit S. 201). Auch das ist offenbar Heuslers Ansicht und ihr widerspricht nicht, wenn Heusler durch Extrapolation über 110° hinaus Curie-Punkte der nichtstöchiometrischen Legierungen verschiedenen Alterungszustandes berechnet[1]).

Wir glauben also mit Befriedigung feststellen zu können, daß auch die Heuslersche Arbeit eine erfreuliche Bestätigung unserer Anschauungen darstellt.

Clausthal, Phys. Inst. d. Bergakademie, Januar 1935.

[1]) Nicht verständlich ist uns daher allerdings, daß sich Heusler in der Anmerkung auf S. 192 nicht nur an Dørums, sondern auch an unsere Adresse wendet mit den Worten: „Die von H. O. Dørum und von S. Valentiner und G. Becker angegebenen Curie-Punkte sind keine wahren Curie-Punkte, sondern Temperaturen des Verlustes der Magnetisierung infolge der erwähnten verschiedenen Umwandlungen und hängen daher stark von den Versuchsbedingungen ab".

Die Massenvariabilität aus der Hypothese von de Broglie.

Von **Max Steck** in Stuttgart.

(Eingegangen am 9. Januar 1935.)

1. Die Hypothese von de Broglie besteht in der Verknüpfung der Masse m eines Elektrons und einer Wellenbewegung durch die Gleichsetzung des mechanischen Impulses mv der mit der Geschwindigkeit v bewegten Masse und des Impulses h/λ (h = Plancksche Konstante) der zugeordneten Wellenbewegung. Es soll also gelten:

$$h/\lambda = mv. \tag{1}$$

Die dem mechanischen Impuls zugeordnete Wellenlänge ist also gegeben durch $\lambda = h/mv$.

2. Wie die Versuche von Davisson und Kunsmann (1923), von Davisson und Germer (1927) und insbesondere diejenigen von Rupp (1928) zeigen, werden die experimentellen Ergebnisse für die *Beugung der Elektronen an geritzten Metallgittern* innerhalb der Versuchsfehler von einigen Prozent durch (1) dargestellt. Bewegte Elektronen haben also eine Wellenlänge λ von genau angebbarer Größe im selben Sinne wie einer Lichtbewegung eine Wellenlänge zugeordnet werden kann[1]).

3. Es soll jetzt gezeigt werden, daß aus der de Broglieschen Beziehung (1) in Verbindung mit der Hasenöhrl-Lenardschen Energierelation die Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit in einfachster Weise abgeleitet werden kann.

Nach Newton gilt stets, daß die zeitliche Änderung des Impulses gleich ist der Kraft K, die bei der Bewegung der Masse ins Spiel tritt. Es ist also K einerseits durch

$$K = \frac{d}{dt}(mv) = v \cdot \frac{dm}{dv} \cdot \frac{dv}{dt} + m \cdot \frac{dv}{dt}, \tag{2a}$$

[1]) Um die Gleichung (1) für Elektronen besser verwenden zu können, führt man gewöhnlich an Stelle der Lineargeschwindigkeit v nach Lenard die Voltgeschwindigkeit U der Elektronen auf Grund der Beziehung $Ue = \frac{1}{2}mv^2$ ein. Mit den bekannten Werten von e, m für Elektronen und der universellen Konstante h ergibt sich, wenn U in Volt gemessen wird:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

wonach Elektronen einer Geschwindigkeit $U = 150$ Volt vermöge der Hypothese von de Broglie eine Wellenlänge $\lambda = 10^{-8}$ cm $= 1$ Å zugeordnet ist.

andererseits wegen (1) durch

$$K = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(h/\lambda) = -\frac{h}{\lambda^2}\cdot\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}v}\cdot\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} \tag{2b}$$

gegeben. Die Arbeit $\mathrm{d}E$ der Kraft K beträgt aber $\mathrm{d}E = Kv\mathrm{d}t$. Dieser Energiezunahme entspricht nach der für Elektronen sehr gut gesicherten Hasenöhrl-Lenardschen Vorstellung eine Massenzunahme $\mathrm{d}m = \mathrm{d}E/c^2$, worin c die Lichtgeschwindigkeit im freien Äther bedeutet. Es gilt also:

$$\mathrm{d}E = Kv\mathrm{d}t = c^2\mathrm{d}m^1). \tag{3}$$

Dies führt, wenn man in (3) den Wert von K aus (2a) eingehen läßt, einerseits zu der bekannten Differentialgleichung:

$$v^2\mathrm{d}m + mv\mathrm{d}v - c^2\mathrm{d}m = 0,$$

deren Integral $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ ist; andererseits, wenn man in (3), unter Berücksichtigung der de Broglieschen Beziehung (1), den Wert von K aus (2b) einführt, zu der einfacheren Differentialgleichung:

$$mc^2\mathrm{d}m + h^2\cdot\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^3} = 0. \tag{4}$$

Die Integration von (4) ergibt

$$\frac{1}{2}m^2c^2 + c_1 = \frac{1}{2}\frac{h^2}{\lambda^2} + c_2,$$

oder indem wir für h/λ wieder den Wert aus (1) einsetzen:

$$\tfrac{1}{2}m^2c^2 + c_1 = \tfrac{1}{2}m^2v^2 + c_2. \tag{5}$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten c_1, c_2 ziehen wir die Grenzbedingung heran, wonach für $v = 0$, $m = m_0$ (*Ruhemasse*) folgen soll. Es muß also sein:

$$\tfrac{1}{2}m_0^2c^2 = c_2 - c_1,$$

so daß für (5) kommt:

$$m^2c^2 = m^2v^2 + m_0^2c^2$$

oder

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Damit ist gezeigt, daß die de Broglie sche Hypothese den Zusammenhang der Massenveränderlichkeit des Elektrons mit umfaßt und in einfachster Weise seine theoretische Ableitung ermöglicht.

---

[1]) Hieraus folgt auch, daß die Geschwindigkeit u des der mechanischen Bewegung nach (1) zugeordneten Wellenvorganges — der vorläufig von nicht näher beschreibbarer Art ist — durch $u = c^2/v$ gegeben, u also stets Überlichtgeschwindigkeit ist.

Der spektrale Photoeffekt an kompakten Cäsiumschichten.

Von **W. Kluge** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1934.)

Kompakte Cäsiumschichten zeigen *vier* spektrale selektive Maxima, wenn bis zur Wellenlänge 227 mμ gemessen wird. Das „langwellige" Maximum, welches nach Hydrierung besonders deutlich hervortritt und dann bei ∼ 500 mμ liegt, wird nach Gudden und Pohl als selektive optische Absorptionsbande adsorbierter Cäsiumatome erklärt. Die „kurzwelligen" Maxima, die im Durchschnitt bei ∼ 360, ∼ 285 und ∼ 240 mμ auftreten, sollen auch auf die optische Absorption des Cäsiums zurückgeführt werden. Dabei bleibt unentschieden, ob es amorph oder kristallin sein muß. Diese Deutung setzt voraus, daß eine entscheidende Einwirkung experimentell nicht nachweisbarer Spuren von Sauerstoff auf die Entstehung der kurzwelligen Maxima *nicht* stattgefunden hat. Im anderen Falle sollen die kurzwelligen Maxima als optische Absorptionsbanden des Cäsiums angesprochen werden, welches in seinem Oxyd in einer zunächst nicht bekannten Verteilung eingelagert ist.

1. Einleitung. Das lichtelektrische Verhalten kompakter Alkalimetallschichten von Li, Na, K, Rb ist in zahlreichen Untersuchungen behandelt worden.

Mit dem Anbeginn der lichtelektrischen Forschung waren es insbesondere die Metalle Na und K, die wegen ihrer relativ günstigen Schmelz- und Dampfdruckeigenschaften für die Bildung von Photoschichten bevorzugt wurden. An Kalium wurde von J. Elster und H. Geitel[1]) der selektive Photoeffekt gefunden und an einer K—Na-Legierung wurde von Pohl und und Pringsheim[2]) die Begriffsbestimmung des selektiven Photoeffektes aufgestellt. Der Einfluß des Reinheitsgrades wurde vorzugsweise an Kalium studiert. Nach Wiedmann[3]) untersuchte Fleischer[4]) extrem entgaste Kaliumschichten. Er verfolgte außerdem zusammen mit Dember[5]) schrittweise den Einfluß der Gasbeladung. Suhrmann[6]) stellte zwei Zustände des Kaliums einander gegenüber, das mehrfach destillierte und das durch eine Glimmentladung in Wasserstoff hydrierte Kalium. Farwig[7]) untersuchte kolloidale Kalium- und Rubidiumschichten. Die angeführten Arbeiten zeigen in eindeutiger Weise den ausgesprochenen Einfluß des Reinheits-

---

[1]) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. **55**, 684, 1895. — [2]) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 215, 1910. — [3]) G. Wiedmann, ebenda **18**, 333, 1916. — [4]) R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 75, 1927. — [5]) R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926. — [6]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **29**, 811, 1929. — [7]) K. Farwig, ZS. f. Phys. **21**, 38, 1924.

grades auf die absolute lichtelektrische Ausbeute und auf die Ausbildungsschärfe des selektiven Photoeffektes.

Demgegenüber sind entsprechende Untersuchungen an kompakten Cäsiumschichten recht gering. Das liegt in erster Linie an den technischen Schwierigkeiten, die sich der Darstellung kompakter Cäsiumschichten entgegenstellen. Soweit Messungen in der Literatur angegeben sind, fehlt eine ausreichende Umschreibung des Reinheitszustandes des Metalles. Man weiß nicht, ob eine vorgegebene lichtelektrische Ausbeutekurve an einer entgasten oder an einer mehr kolloidalen Schicht gewonnen worden ist. Die bloße Angabe des Metalles „Cäsium" muß in jedem Falle im Hinblick auf die oben angeführte Literatur als nicht genügend betrachtet werden, nachdem nun einmal der große Einfluß geringer Verunreinigungen auf die spektrale Ausbeute der anderen Alkalimetalle sichergestellt ist.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, diese Lücke zu schließen und die spektrale Ausbeute des mehrmals destillierten und des hydrierten Cäsiums zu untersuchen. Weiterhin will sie die spektrale Ausbeute im ultravioletten Spektralgebiet feststellen, die bis jetzt noch unbekannt war[1]).

Es ist sicher, daß mit dem Streben nach einer kompakten „reinen" Cäsiumschicht nur eine Art Grenzzustand erreicht werden kann, der durch die Wahl der Versuchs- und Arbeitsbedingungen vorgezeichnet ist. Es ist nicht möglich, für den erreichten Grenzzustand quantitative Aussagen über den prozentualen Gehalt einer möglicherweise noch vorhandenen Verunreinigung abzugeben. Das Eigenschaftswort „rein" kann daher nur durch die jeweils gewählten Versuchsbedingungen charakterisiert werden.

2. Beschreibung der Versuchsbedingungen. Es sei im folgenden die Versuchsphotozelle (Fig. 1) und der Gang der Herstellung der Cäsiumkathode kurz beschrieben.

Die Zeile hat kugelförmige Gestalt mit zwei diametral angeordneten Ansätzen. Der obere Ansatz ist mit einem Glasrohr, welches später die Aufgabe eines Kühlschachtes übernimmt, verbunden. Am unteren Teil ist es versilbert und mit einer Durchschmelzung versehen. Diese ist mit dem Trägermetall für das Cäsium leitend verbunden. Der untere Ansatz vermittelt über einen langen Glasweg die Anodenzuführung. Die hier gewählte Art der Zellengestaltung führt eine ausreichende Isolation zwischen Anode und Kathode herbei, besonders wenn der Kühlschacht mit fester

[1]) Unsere Unkenntnis über den spektralen Photoeffekt am kompakten Cäsium steht in einem merkwürdigen Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten über sogenannte „zusammengesetzte" Cäsiumschichten.

Kohlensäure gefüllt wird und der Dampfdruck des Cäsiums damit herabgesetzt werden kann.

Die Anode *A* selbst umgibt als zylinderförmiger Käfig aus Nickel vollständig die Kathode. Wandladungsstörungen können somit wirksam ausgeschaltet werden. Das Eindestillieren des Cäsiums erfolgt von schräg unten her vermittels einer auf den unteren Teil des Kühlschachtes gerichteten Glasdüse *D*. Am unteren Ende dieses Düsenansatzes ist ein abgeschlossenes mit Cäsium gefülltes Gefäß angeschmolzen, welches später magnetisch geöffnet werden kann. Diese Ampulle ist mit sorgfältig gereinigtem Cäsium gefüllt. Die Darstellung des reinen Cäsiums und die Herstellung der erwähnten Ampullen erfolgte an einer gesonderten Hochvakuumapparatur. Es wurden zwei von den möglichen Methoden zur Darstellung des Cäsiums[1]) benutzt. 1. Reduktion von Cäsiumchlorid durch Calcium im glühenden Nickelbehälter[2]). 2. Zersetzung von Cäsiumazid durch Erwärmung. Das gewonnene Cäsium wurde im Verlauf eines mehrstündigen Pumpprozesses nach und nach in die Ampullen eindestilliert. Diese wurden dann abgeschmolzen und für die Versuchsphotozellen bereitgehalten.

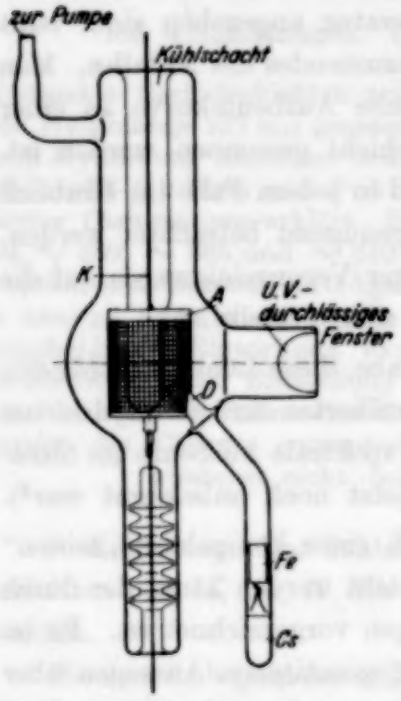


Fig. 1. Versuchsphotozelle.

Die Versuchsanordnung und die angewandte Meßmethode waren dieselben, wie sie schon früher[3]) im Rahmen anderer Fragestellungen zur Anwendung kamen. Der lichtstarke Quarzdoppelmonochromator leistete hier besonders gute Dienste, wo es darauf ankam, den Dunkelströmen hohe Photoströme entgegenzustellen, und so auch bei schwachen Quecksilberlinien die Messung zu ermöglichen. Im sichtbaren Gebiet wurde das kontinuierliche Spektrum einer Wolframlampe, im Ultravioletten das Linienspektrum einer Quarzquecksilberlampe benutzt. Während der ganzen Messung befand sich die Zelle an der Hochvakuumapparatur.

---

[1]) Die Cäsiumsalze wurden als „reinst" von Schering-Kahlbaum bezogen. — [2]) Die Nickelbehälter waren aus vakuumgeschmolzenem Blech hergestellt und vor Benutzung im Hochvakuum geglüht. — [3]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 115, 1933.

3. Versuchsausführung und Ergebnisse. Die Zelle wurde zunächst auf Hochvakuum gepumpt und dann in einem Ofen für mehrere Stunden auf 350 bis 400° C erhitzt. Nach Erkalten der Zelle wurde die Cäsiumampulle mit einem Eisenklötzchen magnetisch geöffnet und das Cäsium mit einer kleinen Flamme herausdestilliert. Der Kühlschacht wurde vorher mit fester Kohlensäure gefüllt. Auf diese Weise kondensierten die Cäsiumdämpfe von vornherein an der gewünschten Stelle in der Zelle. Man konnte so eine blinde metallisch kompakte Cäsiumschicht mit einem silbergrauen, schwach gelblichen Ton erhalten. Dieser Farbton scheint dem reinen Cäsium eigen zu sein. Auf diese Schicht wurde der Austrittsspalt des Doppelmonochromators unter Zwischenschaltung eines Umlenkprismas abgebildet. Das Umlenkprisma diente zur wechselseitigen Ausleuchtung der Versuchs- und Vergleichsphotozelle bzw. eines Thermoelementes. Gleichzeitig wurde die Cäsiumschicht stets auf der Temperatur der festen Kohlensäure gehalten. Die spektrale Ausbeutekurve, die man unter dieser Bedingung erhält, ist in Fig. 2 zur Darstellung gebracht. Von der roten Grenze beginnend ist zunächst eine schwache Erhebung festzustellen, der sich nach dem Ultravioletten zu zwei kurzwellige Maxima bei ~350 bzw. ~280 mμ anschließen. Anzeichen für das Vorhandensein eines normalen Photoeffektes sind in dem untersuchten Spektralgebiet nicht vorhanden. Nach dieser Messung wurde in die Versuchszelle Wasserstoff eingelassen. Dies geschah in der Weise, daß ein Palladiumröhrchen in einer Wasserstofflamme erhitzt wurde, so daß dieser hineindiffundieren konnte. Der Druck betrug ungefähr 0,3 bis 0,4 mm Quecksilbersäule. Nunmehr wurden bei einer über einen Serienwiderstand von 50000 Ohm angelegten Gleichspannung von 400 Volt stoßweise Glimmentladungen herbeigeführt und von Zeit zu Zeit der Photoeffekt bei der Quecksilberlinie 546 mμ gemessen. Dort wurde ein besonders starkes Anwachsen des Photoeffektes durch die Hydrierung erwartet. Die lichtelektrische Ausbeute steigt nun tatsächlich durch diese Entladungen an, bis schließlich nach einer bestimmten Zahl von Entladungsstößen keine wesentlichen Steigerungen bzw. Veränderungen mehr stattfinden. Nach Erreichung des Maximums wurden die Glimmentladungen abgebrochen, der Wasserstoff abgepumpt und unter den gleichen Bedingungen, wie beim

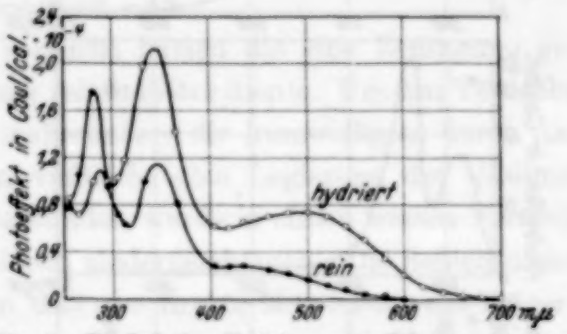


Fig. 2. Einfluß der Hydrierung auf den spektralen Photoeffekt des kompakten Cäsiums.

reinen Cäsium, der spektrale Photoeffekt gemessen. Es sei noch erwähnt, daß die Oberfläche durch diese Maßnahme einen hell- bis dunkelgrünen Farbton angenommen hatte. Das sind offenbar die analogen Verfärbungen, die uns z. B. an hydrierten Kaliumschichten schon bekannt sind. Beim hydrierten Cäsium ist nun im Sichtbaren die spektrale Ausbeute größer, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Die relative rote Grenze ist etwas nach längeren Lichtwellen zu verlagert und das am „reinen" Cäsium im Sichtbaren zunächst nur angedeutete langwellige Maximum ist wesentlich stärker ausgeprägt. Es liegt bei ~ 500 mμ. Der Charakter der Kurve im Ultravioletten ist jedoch erhalten geblieben. An der spektralen Lage der kurzwelligen Maxima hat sich praktisch nichts geändert. Das kurzwellige Maximum bei 280 mμ ist durch die Hydrierung schwächer geworden.

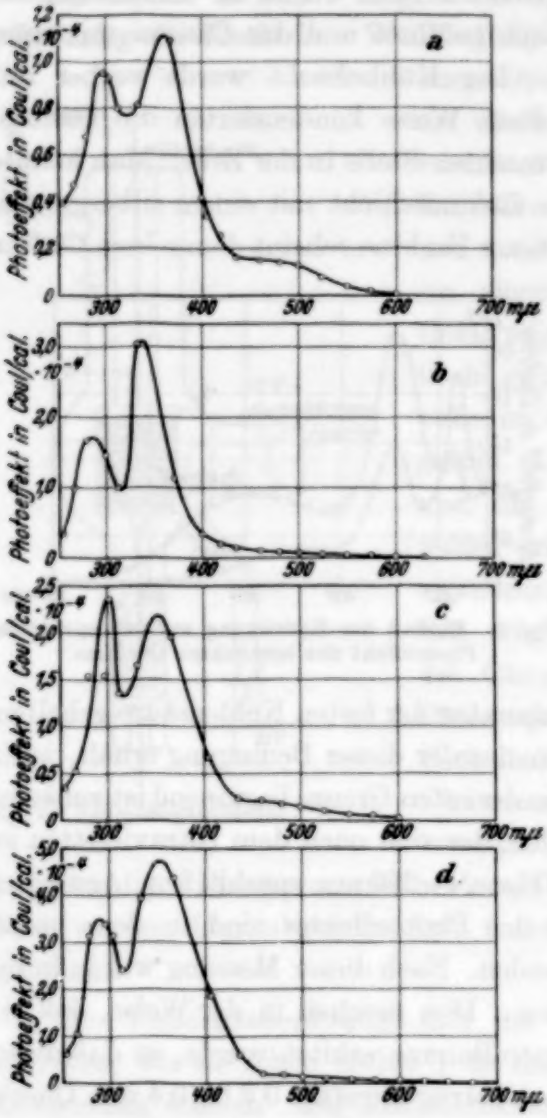


Fig. 3. Streuung der spektralen Ausbeutekurven am kompakten Cäsium bei Wiederholung des Versuches und verschiedener Darstellung des Cäsiums:
a), b) Cs aus Cs Cl + Ca
c), d) Cs aus $Cs N_3$.

Um das merkwürdige Ergebnis der mehrfach selektiven Wirkung des Cs im Ultravioletten sicherzustellen, wurde der Versuch mehrmals unter denselben Bedingungen wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß das Cäsium aus einer jeweils anderen Darstellung hervorging. Die Ergebnisse gehen aus Fig. 3 hervor. Es zeigt sich, daß am kompakten Cäsium im Ultravioletten tatsächlich immer wieder zwei Maxima auftreten. Im Sichtbaren macht sich manchmal eine schwache Erhebung bemerkbar, die offenbar auf adsorbiertes Cs zurückzuführen ist. Oft ist diese fast kaum festzustellen.

Wahrscheinlich ist in diesem Falle das Cäsium besonders frei von Wasserstoff gewesen[1]) (vgl. nächsten Abschnitt: Diskussion der Ergebnisse). Wenn man die aus verschiedenen Darstellungen hervorgegangenen Cäsiumschichten bezüglich ihrer spektralen Ausbeute untereinander vergleicht, so muß man feststellen, daß die spektralen Maxima in ihrer Lage nicht restlos übereinstimmen. Auch ist die relative Höhe der Maxima untereinander verschieden. Indessen ist die „Streuung" in der spektralen Lage relativ gering und der charakteristische Verlauf der gesamten spektralen Kurve ist bei allen Schichten der gleiche. Es besteht wohl kein Zweifel, daß die jeweiligen Maxima trotz ihrer Streuung wesensgleich sind.

Die bis jetzt beschriebenen Versuche hatten die eine Bedingung gemeinsam, daß als Trägermetall immer reines Silber diente. Um den Verdacht auszuschließen, daß die Maxima, insbesondere die kurzwelligen, durch das Trägermetall bedingt sind, indem vielleicht eine Legierung des Cäsiums oder Einlagerung in das Cäsium stattfindet, wurde in einem letzten Versuch das Cäsium auf ein Platin-Iridiumblech niedergeschlagen. Die Schichtdicke des Cäsiums war wieder so bemessen, daß eine direkte Mitwirkung des Trägermetalles an der spektralen Verteilung ausgeschlossen war. Die Zelle bestand aus Hartglas mit aufgeschmolzenem Quarzfenster. Hier konnte gleichzeitig die Ausbeute noch weiter in das kurzwellige Ultraviolett bis zur Hg-Linie 227 verfolgt werden. Insgesamt ergibt sich derselbe charakteristische Kurvenverlauf (Fig. 4) wie bei den vorangehenden Versuchen. Das Maximum bei 370 mμ ist besonders stark ausgeprägt. Es zeigt sich weiter, daß sich dem zweiten kurzwelligen Maximum bei ~ 285 mμ noch ein drittes bei ~ 240 mμ anschließt. Ein Hydrierungsversuch wurde hier nicht vorgenommen.

4. Diskussion der Ergebnisse. Die in den Fig. 2, 3, 4 dargestellten spektralen Ausbeutekurven haben das wichtige Ergebnis gemeinsam, daß das Cäsium in kompakter Schicht unter den hier gewählten Versuchsbedingungen keinen normalen Photoeffekt zeigt, wenn die Messung bis zur Wellenlänge 227 mμ erstreckt wird. Es zeigt auch nicht nur *ein* spektrales Maximum, sondern deren *vier*. Davon sind die drei kurzwelligen Maxima gut ausgeprägt, das langwellige Maximum ist nur andeutungsweise vorhanden oder es fehlt. Dieses tritt aber deutlich hervor, nachdem die Oberfläche hydriert worden ist (Fig. 2). Das Cäsium verhält sich somit ganz anders als die übrigen Alkalimetalle, z. B. Kalium, bei dem man im kompakten Zustande bei entsprechend gleicher Behandlung in demselben

[1]) W. Kluge u. E. Rupp, ZS. f. Phys. **82**, 568, 1933.

Spektralgebiet nur *ein* Maximum kennt. Dort ist es auch je nach dem Reinheitsgrad verschieden stark ausgeprägt. Selbst bei einer Verlagerung[1]) des Maximums bleibt das Kalium jedoch „einfach selektiv".

Das langwellige Maximum des Cäsiums bei 500 mμ entspricht den bekannten spektralen Maxima der übrigen Alkalimetalle, bei denen sie im hydrierten Zustande besonders stark hervortreten. Es schließt sich sinngemäß an das langwellige Maximum des hydrierten Rb an, welches bei 480 mμ liegt. Es wird ferner an den elektrischen Lichtvektor gebunden sein, der parallel zur Einfallsebene orientiert ist, und so im Sinne von Gudden und Pohl[2]) bzw. Fleischmann[3]) als „elektrisch ausgemessene optische Absorptionsbande von oberflächlich adsorbiertem Cäsium" anzusprechen sein. Diese Deutung darf aus den hier angestellten Hydrierungsversuchen für das langwellige Maximum gezogen werden. Auch sprechen ältere Versuche des Verfassers[4]) an allerdings etwas anders gearteten Schichten dafür.

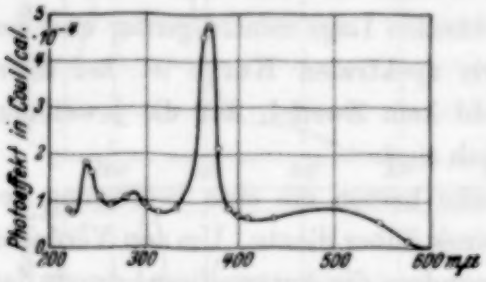


Fig. 4. Spektraler Photoeffekt einer kompakten Cäsiumschicht auf Platin-Iridiumblech. (Zelle von Hochvakuumapparatur abgeschmolzen!)

Simon und Suhrmann[5]) geben an, daß die Alkalimetalle in kompakter Schicht zumeist *ein* selektives Maximum zeigen, weil Verunreinigungen selten ganz vermeidbar sind. Diese führen zur Bildung einer Zwischenschicht, welche eine strukturelle Voraussetzung des selektiven Photoeffektes darstellt. Läßt man in dieser Auffassung die Ausbildungstendenz des langwelligen Maximums als qualitatives Maß noch möglicher Verunreinigungen zu, so wäre z. B. in der vorliegenden Arbeit in Fig. 3b, d an besonders reinem Cäsium gemessen worden. Da nun der Effekt im UV. dennoch nicht „normal" wird, so müßte man dann der Vermutung stattgeben, daß unkontrollierbare und offenbar unvermeidbare Spuren von Sauerstoff in der Lage sind, spektrale Maxima des Cäsiums im UV. hervorzurufen. Das Cäsium würde dort als freier Baustein im Cäsiumoxyd selektiv absorbieren und entsprechende selektive lichtelektrische Wirkungen zeitigen. Die Zentren dieser Wirkung sind im Gegensatz zu denen des langwelligen Maximums

[1]) R. Fleischer u. H. Dember, l. c. — [2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925. — [3]) R. Fleischmann, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-naturw. Kl. 1931, S. 20. — [4]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 465, 1933. — [5]) Vgl. Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, S. 23 u. 32. Berlin, Jul. Springer, 1932.

vielleicht nicht an der unmittelbaren Oberfläche lokalisiert. Sieht man auf der anderen Seite von einem entscheidenden Einfluß spurenweiser Sauerstoffmengen auf die spektrale Verteilung ab, so verbleibt die Annahme, daß die kurzwelligen Maxima durch die optische Absorption des massiven Metalles bedingt sind. Es steht nicht zu erwarten, daß ihr Vorhandensein an einen parallel zur Einfallsebene orientierten elektrischen Lichtvektor gebunden ist. Doch das bedarf noch eines direkten experimentellen Beweises. Die hier angestellten Versuche haben weiter ergeben, daß an der hydrierten Schicht die Maxima und die gesamte Ausbeute meist etwas höher liegen als an der reinen. Das mag so erklärt werden, daß bei der hydrierten Oberflächenschicht die massiven Metallteilchen kleiner sind als bei der reinen. Dann muß die Austrittswahrscheinlichkeit für Photoelektronen aus kleinen Teilchen entsprechend größer sein und damit auch die lichtelektrische Ausbeute. Welche der hier angestellten Deutungsversuche über die kurzwelligen Maxima zutreffend sind, kann nur dann endgültig erbracht werden, wenn Messungen über die optischen Konstanten der Alkalimetalle angestellt werden. In diesem Zusammenhang dürfte die Mitteilung von de Boer, Custers und Dippel[1]) interessieren, die für die Lichtabsorption von adsorbiertem Cäsium im UV. eine Folge von Banden feststellten. Dort wird auch an die Arbeiten von Smakula[2]) über die Lichtabsorption der Metalle angeknüpft.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es vielleicht nunmehr möglich ist, für die kurzwelligen Maxima an zusammengesetzten Photokathoden eine Erklärung zu bringen[3]). Die dort vom Verfasser ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den kurzwelligen Maximis um eine optische Absorption von atomarem Trägermetall handele, welches in der Zwischenschicht als gitterfremder Bestandteil eingelagert ist, wird im Hinblick auf das entsprechende Verhalten des kompakten Cäsiums wohl fallengelassen werden müssen. Verfasser hatte dort mitgeteilt, daß sich an zusammengesetzten Cäsiumkathoden vom Typus Ag—Cs_2O—Cs zwei kurzwellige Maxima bei den Wellenlängen 290, 370 mμ auffinden lassen. Diese Messungen wurden inzwischen von Fleischer und Görlich[4]) bestätigt. Es ist jedenfalls jetzt viel naheliegender, auch an zusammengesetzten Photokathoden die kurzwelligen Maxima direkt auf das Cäsium zurückzuführen.

---

[1]) I. H. de Boer, H. Custers u. I. Dippel, Physica **1**, 935, Oktober-November 1934. — [2]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **86**, 185, 1933; **88**, 114, 1934. — [3]) Vgl. W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 844, 1933. — [4]) R. Fleischer u. P. Görlich, ebenda **35**, 289, 1934.

Über die Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone.

Von **K. P. Jakowlew** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934.)

Es werden die Versuche zur künstlichen Zertrümmerung des Lithiumatoms durch Protone verschiedener Geschwindigkeiten (von 20 bis 118 kV) wiederholt. Die erste Zertrümmerung der Lithiumatome wird bei Geschwindigkeiten beobachtet, die 27 kV entsprechen; die Größe des Durchlaufs der Atomtrümmer erwies sich im Mittel gleich 2,4 cm. Die Zählung der Atomtrümmer bei Erhöhung der Energie der Protone hat eine gute Übereinstimmung mit den früher gewonnenen Resultaten ergeben.

Das Studium der Prozesse der künstlichen Zertrümmerung der Lithium- und Boratome hat bekanntlich gezeigt, daß die untere Energiegrenze der Protone, bei der dieser Prozeß stattfindet, nicht hoch liegt, und zwar 30 kV für Lithium und 70 kV für Bor[1]) beträgt bzw. nach anderen Daten noch bedeutend weniger — für Lithium 13 kV und für Bor 30 kV[2]).

Um schnelle Protone zu erhalten, werden gegenwärtig sowohl Methoden einer unmittelbaren Beschleunigung der Protonen durch die Wirkung von Höchstpotentialen als auch Methoden einer mehrfachen, aufeinanderfolgenden Beschleunigung derselben durch die Wirkung verhältnismäßig geringer Potentiale angewandt. Die erstgenannten Methoden gaben die Möglichkeit, Protonenbündel mit einer etwa 600 bis 750 kV äquivalenten Energie[3]) zu erhalten, während die Energiegrenze der nach den zweiten Methoden erhaltenen Protone bedeutend höher liegt, indem sie gegenwärtig etwa 5000 kV[4]) erreicht.

Unter den letztgenannten Methoden ist die Methode der sukzessiven Beschleunigung der Kanalstrahlen, die auf der Erscheinung ihrer Umladung beruht, am einfachsten. Diese Methode wurde bereits vor langer

---

[1]) M. L. E. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933. — [2]) H. Rausch v. Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, Naturwissensch. **21**, 26, 1933. — [3]) M. A. Tuve, L. R. Hafstad u. O. Dahl, Phys. Rev. **43**, 1055, 1933. — [4]) M. S. Livingston u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **43**, 212, 1933; **45**, 608, 1934.

Zeit[1]) angegeben und hat neuerdings weitgehende Anwendung gefunden[2]). Obgleich die Geschwindigkeit der Protone, die nach dieser Methode erhalten werden kann, relativ gering ist, ist sie doch vollständig genügend, um den Prozeß der Zertrümmerung der Atome der leichten Elemente hervorzurufen und quantitativ zu untersuchen.

Indem ich diese Methode anwandte, wiederholte ich die Versuche der künstlichen Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone und führe im nachstehenden einige der von mir erhaltenen Resultate an.

Der hinter der Kathode befindliche Teil des von mir bei diesen Arbeiten benutzten Apparates ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Ein Bündel

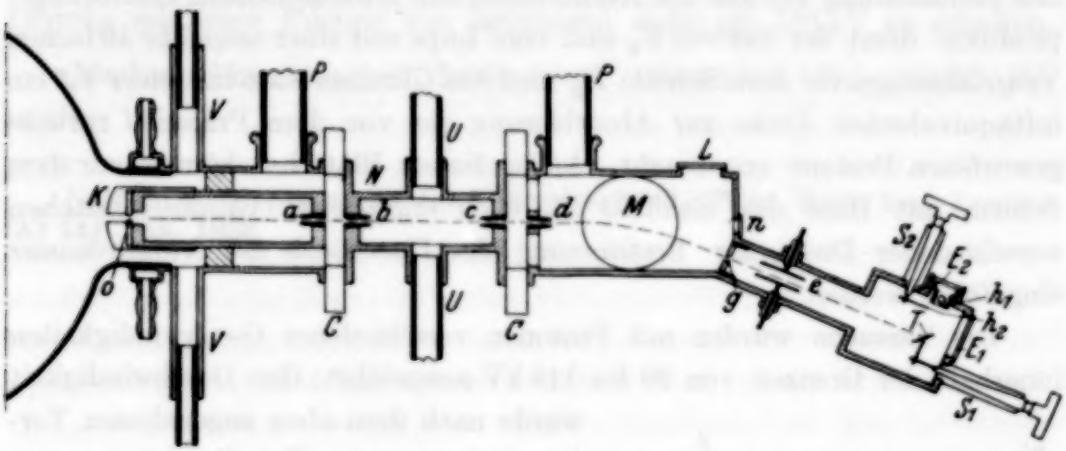


Fig. 1.

von Kanalstrahlen geht durch die Kammer N, die mit Wasserstoff unter dem gleichen Druck wie in der Entladungsröhre[3]) angefüllt, und von den übrigen Teilen des Apparates durch die dicken Glasscheiben CC isoliert ist; die Kammer N ist mit der Anode des Apparates verbunden und läuft in die engen Kanäle b und c aus; das gibt die Möglichkeit, im übrigen Raum des hinter der Kathode befindlichen Teiles ein maximales Vakuum durch ununterbrochene Wirkung starker Diffusionspumpen herzustellen. Unter solchen Bedingungen kann man Potentiale bis 70 kV anwenden, ohne Ionenentladungen in dem hinter der Kathode befindlichen Teil des Apparates hervorzurufen. Die Kanäle a, b, c und d sind auf einer Geraden angeordnet,

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **8**, 244, 1902; F. Hoffmann, ebenda **77**, 302, 1925. — [2]) Chr. Gerthsen, Naturwissensch. **20**, 743, 1932; Phys. ZS. **34**, 478, 1933; F. Kirchner, ebenda **33**, 777, 1932; H. Rausch v. Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, Naturwissensch. **21**, 26, 1933; R. Döpel, ZS. f. Phys. **81**, 821, 1933. — [3]) K. P. Jakowlew, ZS. f. Phys. **63**, 114, 1930.

was auf optischem Wege kontrolliert wird, indem man durch die Öffnung n ihr Diffraktionsbild beobachtet. Das magnetische Feld M dient zur Monochromatisierung der Strahlen, indem es durch das Diaphragma g, dessen vordere Seite mit einem fluoreszierenden Gemisch bedeckt ist, nur positive Wasserstoffstrahlen einer bestimmten Geschwindigkeit sendet. Zur Messung der letztgenannten Größe dient das elektrische Feld e; die von ihm hervorgerufene Ablenkung des Protonenbündels wird nach der Verschiebung des fluoreszierenden Fleckchens auf dem Schirm E_1 gemessen[1]).

Das Lithiumpräparat wird auf der Stütze T mit dem Schliff S_1 unter einem Winkel von 45^0 zur Richtung des Protonenbündels angeordnet. Zur Beobachtung der aus den Atomkernen sich ausscheidenden Zerstörungsprodukte dient der Schirm E_2 und eine Lupe mit einer ungefähr 10fachen Vergrößerung; vor dem Schirm E_2 wird ein Glimmerblatt mit einer 1,5 cm luftäquivalenten Dicke zur Absorbierung der von dem Präparat zurückgeworfenen Protone angebracht. Außer diesem Blättchen können vor dem Schirm mit Hilfe des Schliffes S_2 noch ergänzende Glimmerblättchen verschiedener Dicke zur Bestimmung des Durchlaufs der Atomtrümmer eingeführt werden.

Die Versuche wurden mit Protonen verschiedener Geschwindigkeiten innerhalb der Grenzen von 20 bis 118 kV ausgeführt; ihre Geschwindigkeit wurde nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt. Bei Erreichung von Geschwindigkeiten, die 27 kV entsprechen, erscheint auf dem Schirm E_2 eine kleine Zahl deutlicher, für die α-Strahlen sehr charakteristischer Szintillationen. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit der Protone wächst die Zahl der Szintillationen scharf an, ihre Helligkeit bleibt jedoch die gleiche; ebenso zeigten die Messungen des Durchlaufs, daß seine Größe unverändert bleibt, unabhängig von der Geschwindigkeit der Potrone. Die Größe des Durchlaufs erwies sich, soweit man sie nach dem angegebenen Verfahren messen kann, im Mittel gleich 8,4 cm. Bei Verringerung der Energie der Protone bis zu Werten unter 27 kV gelang es mir nicht, Szintillationen zu beobachten; möglicherweise verringert sich ihre Zahl so stark, daß sie im Laufe der Beobachtungszeit nicht in das Gesichtsfeld treffen.

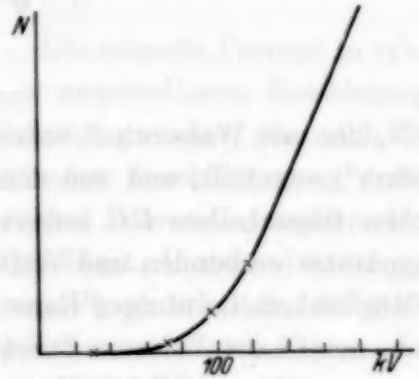


Fig. 2.

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **27**, 1025, 1908; Handb. d. Exper.-Phys. **14**, 500, 1927; K. P. Jakowlew, ZS. f. Phys. **64**, 378, 1930.

Die Zählungsergebnisse der Anzahl der Szintillationen in Abhängigkeit von der Energie der Protone sind graphisch in Fig. 2 dargestellt, wo zum Vergleich die für den Fall von Lithium gegebene Kurve[1]) im gleichen Maßstab angeführt ist; wie aus der Zeichnung zu ersehen, ist die Übereinstimmung genügend gut. Die relativ geringen Geschwindigkeiten der Protone der vorliegenden Arbeit gestatten nicht, den Vergleich in einem noch weiteren Intervall auszuführen. Man sollte denken, daß durch Einführung neuer Kammern, wie Kammer *N*, die Geschwindigkeit der Protone noch erhöht werden könnte, man muß jedoch im Auge behalten, daß bei jeder neuen Beschleunigung die Intensität des Protonenbündels bedeutend abnimmt und es schwerlich möglich ist, mit einem so einfachen Verfahren Protone mit einer Energie von bedeutend mehr als 150 kV zu erhalten.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatlichen Universität, Dezember 1934.

---

[1]) M. L. E. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Verschiebung und Verbreiterung hoher Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber und Xenon. Verbreiterung von Kalium durch Argon.

Von **Chr. Füchtbauer** und **F. Gössler** in Rostock.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934.)

Es wird die *Verschiebung der Cäsiumlinien* $1s - 9p$ bis $1s - 16p$ bzw. $25p$ durch Hg *und* Xe gemessen. Für hohe Serienglieder wird ein konstanter Grenzwert der Verschiebung erreicht, der nur vom Störgas abhängt. Hieraus läßt sich nach der Fermischen Theorie der Grenzwert des Wirkungsquerschnitts des Störgases gegenüber Elektronen sehr geringer Geschwindigkeit berechnen. Weiter wird die Halbwertsbreite für Cs—Xe vom 9. bis zum 16. Glied bestimmt, desgleichen für K—Ar. Die Verbreiterung nimmt dauernd ab. Die Verschiebung ist etwa viermal so groß wie die Breite.

Über die Verschiebung und Verbreiterung von Absorptionslinien durch Fremdgase liegen eine Reihe experimenteller Untersuchungen von Füchtbauer und Mitarbeitern[1]) vor. Diese Arbeiten beschränken sich im wesentlichen auf die niederen Serienglieder. Die hier gemessene Verschiebung und Breite hängt in komplizierter Weise vom Absorptionsgas, der speziell untersuchten Linie, sowie vom Fremdgas ab. Erst am Serienende, das kürzlich von Amaldi und Segré[2]) sowie von Füchtbauer[3]) untersucht wurde, erhält man übersichtlichere Verhältnisse. Es zeigt sich, daß die Verschiebung für alle Alkalien gleich ist und man erhält einen Grenzwert der Verschiebung, der nur vom Störgas abhängt. Nach der Theorie von Fermi[4]) kann man hieraus den Grenzwert des Wirkungsquerschnittes des Störgases gegenüber sehr langsamen Elektronen berechnen. Nun zeigen alle Metalldämpfe gegenüber Elektronen von 1 Volt Energie einen sehr viel größeren Stoßquerschnitt als die Edelgase He, Ne und Ar. Ob dies nun auch für die langsamsten Elektronen gilt, ist bisher nicht bekannt. Es ist deshalb von Interesse, mit unserer Methode die Wirkung von Metalldämpfen auf die Alkalien zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird

---

[1]) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923; Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 89, 1933; F. Gössler u. H. E. Kundt, ebenda **89**, 63, 1934. — [2]) E. Amaldi u. E. Segré, Cim. **11**, 145, 1934. — [3]) Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, ZS. f. Phys. **90**, 403, 1934. — [4]) E. Fermi, Cim. **11**, 157, 1934.

die Verschiebung und Verbreiterung von Cäsium durch Quecksilber und Xenon, sowie die Verbreiterung von Kalium durch Argon gemessen. Nach der Fermischen Theorie setzt sich bekanntlich die Verschiebung aus der Wirkung der Dielektrizitätskonstanten des Störgases, die eine Erniedrigung der höheren Terme und deshalb Rotverschiebung bedingt, und aus der Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den Fremdatomen zusammen. Dieser letztere Anteil hängt mit dem Wirkungsquerschnitt des Störatoms zusammen und trägt in der Hauptsache zur Verschiebung bei.

Versuchsanordnung. Das Absorptionsrohr war aus Supraxglas mit aufgeschmolzenen Endplatten von 100 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser. Dies ist die ideale Anordnung für derartige Messungen, weil das Rohr in seiner ganzen Länge auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte, und somit an jedem Punkt die gleiche Dampfdichte des Absorptionsgases und die gleiche Konzentration des Störgases herrscht. Das Supraxglas ist in dem untersuchten Spektralbereich noch genügend ultraviolettdurchlässig[1]). Erst bei Temperaturen über 300° C wird das Glas von Alkalidämpfen angegriffen. Bei den Versuchen mit Quecksilber wurde, um eine vollständige Verdampfung des absorbierenden Cäsiumdampfes wie auch des verschiebenden Quecksilberdampfes sicherzustellen, ungesättigt gearbeitet. Das Quecksilber wurde in Form eines Dampfdichtekügelchens in eine Röhre von gemessenem Volumen gebracht und nachher durch Wärmeausdehnung gesprengt. Es bildete sich zunächst eine feste Cs-Hg-Verbindung, die bei einigen hundert Grad dissoziiert. Erst oberhalb dieser Temperatur war alles Cäsium und Quecksilber verdampft. Bei dieser hohen Temperatur wurde aber das Glas so schnell angegriffen, daß nur eine einzige Aufnahme mit einem Rohr möglich war. Nach kurzer Zeit hatte das Cäsium vollständig mit dem Glas reagiert, und man erhielt keine Absorption mehr. Hiernach mußte das Rohr wieder neu mit Cäsium und Quecksilber gefüllt werden.

Das Xenon wurde folgendermaßen eingefüllt: Der zum Aufschießen eingerichtete Glaskolben, der das Xenon enthielt, wurde mit dem Absorptionsrohr verbunden. Darauf wurde ausgepumpt, Cäsium eindestilliert und von der Pumpe abgeschmolzen. Nun wurde die Verbindung zum Xenonkolben magnetisch aufgeschossen, das Absorptionsrohr in flüssige Luft getaucht, das Xenon ausgefroren und der Kolben abgeschmolzen.

Schließlich wurde noch die Verbreiterung der Kaliumlinien durch Argon genau gemessen, da Brandt nur die Verschiebung bestimmt hatte.

---

[1]) W. Weizel u. H. W. Wolff, ZS. f. techn. Phys. **11**, 358, 1930.

Das Kalium befand sich in einem Stahlrohr, dessen Enden mit wassergekühlten Quarzplatten verschlossen waren.

Der Spektrograph besaß $2^1/_2$ Quarzprismen in Autokollimation und 300 cm Brennweite. Die Prismen lieferte die Firma Steinheil-München. Sie waren von ausgesuchtem Material und waren sehr sorgfältig geschliffen. In der Tat zeigten die Linien nicht mehr die Begleiter, welche die meisten Quarzprismen bei großer Brennweite so störend zeigen, vielmehr waren die Linien sehr gut. Die Dispersion betrug 1,16 bis 1,50 Å/mm. Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Zeiss-Kohlebogenlampe mit verkupferten Kohlen, die etwas überbelastet gebrannt wurde. Das Kontinuum zeigte mehrere scharfe Emissionslinien, die sehr gut zur Messung der Verschiebung benutzt werden konnten. Die Temperatur wurde mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Verschiebung wurde mit dem lichtelektrischen Photometer nach Waibel gemessen. Das Maximum des Galvanometerausschlages zeigte die Lage der Absorptionslinien. Als Platten wurden die Eisenberger-Ultrarapid wegen ihres sehr feinen Korns benutzt.

Ergebnisse.

Verschiebung. Die Messungen umfassen die Linien $1s - 8p$ bis $1s - 14p$ beim *Quecksilber* und $1s - 9p$ bis $1s - 25p$ beim *Xenon*. Die Tabellen geben die gemessenen Verschiebungen und Breiten in Å und cm^{-1} für die angegebenen Drucke und Temperaturen.

Die Tabelle 1 zeigt die Verschiebung von Cäsium durch Quecksilber[1]) (siehe auch Fig. 1).

Tabelle 1. Verschiebung der Cäsiumlinien bei 509° C durch Quecksilber von der relativen Dichte 0,32.

	Å	cm^{-1}		Å	cm^{-1}
$1s - 8p$	0,207	1,85	$1s - 12p$	0,332	3,12
$1s - 9p$	0,281	2,56	$1s - 13p$	0,330	3,14
$1s - 10p$	0,317	2,93	$1s - 14p$	0,329	3,15
$1s - 11p$	—	—			

[1]) Anm. bei der Korrektur: Nach Abschluß der Arbeit erhielten wir Mitteilung von einer Arbeit von B. Pontecorvo (Rend. Lincei **20**, 106, 1934), in der die Verschiebung der hohen Serienglieder von Na und K durch Quecksilber untersucht wurde. Der Verfasser kann keine quantitativen Angaben machen, da die benutzte Methode sehr ungenau ist. Er findet, daß der Wirkungsquerschnitt von Hg für sehr kleine Geschwindigkeiten um Größenordnungen kleiner sein muß als für Elektronen von 0,5 Volt.

Quecksilber zeigt Rotverschiebung. Diese steigt dauernd und nähert sich schließlich einem Grenzwert am Serienende.

Die Tabelle 2 enthält die Verschiebung von Cäsium durch Xenon (siehe auch Fig. 2).

Tabelle 2. Verschiebung der Cäsiumlinien bei 278° C durch Xenon von der relativen Dichte 0,95.

	Å	cm^{-1}		Å	cm^{-1}
$1s - 9p$	3,38	30,80	$1s - 18p$	3,44	33,26
$1s - 10p$	3,44	31,82	$1s - 19p$	3,42	33,15
$1s - 11p$	—	—	$1s - 20p$	3,46	33,58
$1s - 12p$	3,41	32,16	$1s - 21p$	3,45	33,50
$1s - 13p$	3,43	32,57	$1s - 22p$	3,49	33,90
$1s - 14p$	3,42	32,64	$1s - 23p$	3,45	33,65
$1s - 15p$	3,42	32,77	$1s - 24p$	3,47	33,81
$1s - 16p$	3,43	32,98	$1s - 25p$	3,40	33,18
$1s - 17p$	3,45	33,25			

Man sieht hieraus die *außerordentlich große Rotverschiebung durch Xenon.* Die Verschiebung wird etwa vom 20. Glied an konstant.

Verbreiterung der Cäsiumlinien durch Xenon. Die Verbreiterung der hohen Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber konnte bisher nicht gemessen werden. Es treten hier experimentelle Schwierigkeiten auf, weil man für die Breitenmessung sehr viel tiefere Absorption und somit höheren Dampfdruck des Cäsiums braucht. Bei diesen hohen Temperaturen wird dann das Glas so schnell angegriffen, daß eine Aufnahme unmöglich ist. Deshalb wurde nur beim Xenon die Breite gemessen. Bei dem vorhandenen Xenondruck war die Absorption bis zum 15. Glied genügend bei einer Temperatur von 295° C. Steigert man die

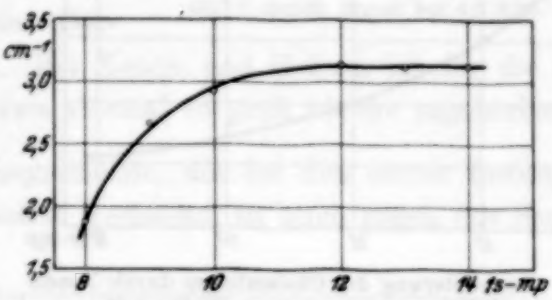


Fig. 1. Verschiebung der Cäsiumlinien bei 509° C durch Quecksilber von der relativen Dichte 0,32.

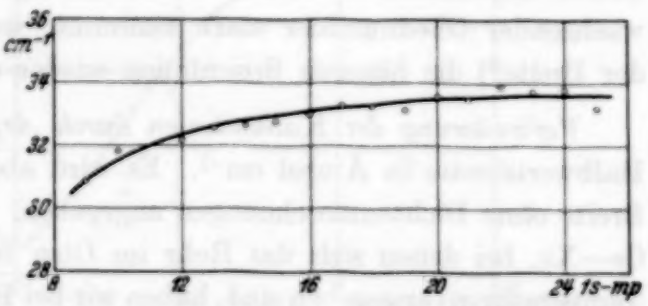


Fig. 2. Verschiebung der Cäsiumlinien bei 278° C durch Xenon von der relativen Dichte 0,95.

Temperatur über 310° C, so verschwindet das Cäsium sehr schnell und man erhält keine Absorption mehr. Gemessen wurde die Halbwertsbreite für die Linien $1s - 9p$ bis $1s - 15p$. Von jeder Linie wurde eine vollständige Absorptionskurve aufgenommen. Als Intensitätsmarken diente wie früher ein Quarzplättchen mit platinbestäubten Streifen von 25 bzw. 59% Durchlässigkeit. Dieses wurde an eine passende Stelle der Kassette gelegt.

Tabelle 3. Verbreiterung der Cäsiumlinien durch *Xenon* bei 295° C von der relativen Dichte 0,95.

	Å	cm^{-1}		Å	cm^{-1}
$1s - 9p$	1,48	13,55	$1s - 13p$	0,99	9,38
$1s - 10p$	1,31	12,10	$1s - 14p$	0,97	9,25
$1s - 11p$	—	—	$1s - 15p$	0,89	8,51
$1s - 12p$	1,05	9,95	$1s - 16p$	0,86	8,30

Die Tabelle 3 gibt die gemessenen Halbwertsbreiten in Å und in cm^{-1} (siehe auch Fig. 3). Es zeigt sich beim Xenon die interessante Tatsache, daß bei den höheren Gliedern die Halbwertsbreiten wieder abnehmen. Dasselbe Verhalten hatte bei den Rostocker Messungen von P. Schulz[1]) auch Helium gezeigt. Dies ist von besonderem Interesse, denn am Serienanfang[2]) hatten wir stets ein Anwachsen der Breite beobachtet. Während also anfangs die Breite der Linien mit wachsender Gliednummer stark zunimmt, werden nach einem Maximum der Breite[3]) die höheren Serienlinien wieder schärfer.

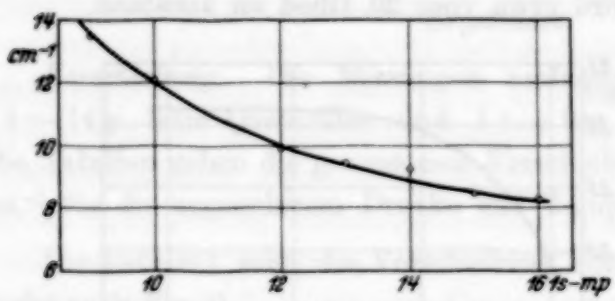


Fig. 3. Verbreiterung der Cäsiumlinien durch Xenon bei 295° C von der relativen Dichte 0,95.

Verbreiterung der Kaliumlinien durch Argon. Die Tabelle 4 gibt die Halbwertsbreite in Å und cm^{-1}. Es wird absichtlich in den Tabellen die Breite ohne Dichteumrechnungen angegeben. Während beim Cs—Hg und Cs—Xe, bei denen sich das Rohr im Ofen befand, die Dichten (und die Temperaturen) angegeben sind, haben wir bei K—Ar Druck und Temperatur angegeben, weil hier das Rohr aus dem Ofen herausragte.

[1]) Chr. Füchtbauer, ZS. f. techn. Phys. **15**, 552, 1934 (Vortrag Pyrmont 1934). — [2]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler (l. c.). — [3]) F. Gössler u. H. E. Kundt (l. c.).

Tabelle 4. Verbreiterung der Kaliumlinien bei 481° C durch Argon bei 4,0 Atm. Druck.

	Å	cm^{-1}		Å	cm^{-1}
$1s - 9p$	0,720	8,21	$1s - 12p$	0,591	6,98
$1s - 10p$	0,596	6,90	$1s - 13p$	0,551	6,18
$1s - 11p$	—	—	$1s - 14p$	0,552	6,25

Auch beim Argon nimmt die Breite bei den ersten Seriengliedern zu (vgl. Füchtbauer und Gössler), hierauf nach einem Maximum wieder ab.

Betrachtet man das *Verhältnis der Breite zur Verschiebung* für verschiedene Cäsiumlinien, so zeigt sich folgendes: Am Serienanfang überwiegt die Breite bei weitem. Bei Cäsium-Argon ist für die Linie $1s - 3p$ die Breite etwa viermal so groß wie die Verschiebung, für $1s - 5p$ ist Breite und Verschiebung annähernd gleich. Am Serienende dagegen ist die Verschiebung etwa dreimal so groß wie die Halbwertsbreite. Dasselbe gilt auch für Helium. Bei Xenon und Helium ist für die höheren Glieder die Verschiebung etwa viermal so groß wie die zugehörige Breite.

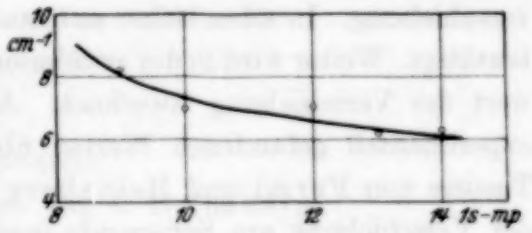


Fig. 4. Verbreiterung der Kaliumlinien bei 481° C durch Argon bei 4,0 Atm. Druck.

Unsymmetrie. Die Unsymmetrie, die bei den ersten Seriengliedern zum Teil von Rot nach Violett wechselte, ist auch gegen das Serienende

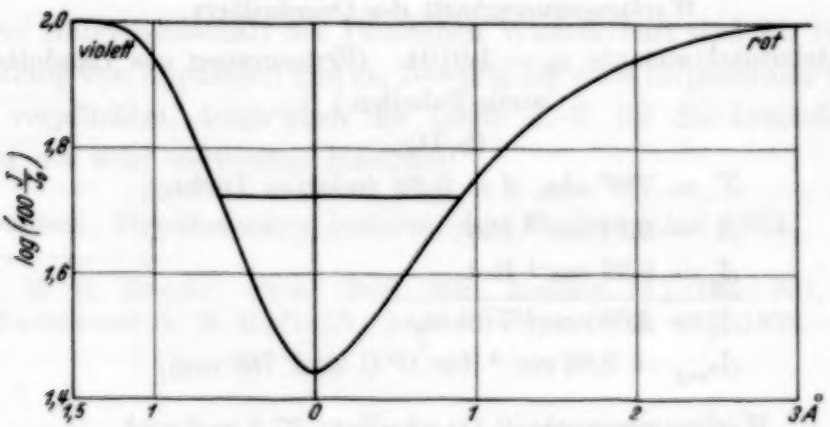


Fig. 5. Cäsium—Xenon-$1s - 9p$: $t = 295°$ C. Relative Dichte: $d = 0{,}95$.

hin noch sehr stark. *Xenon zeigt sehr starke Rotunsymmetrie* (siehe Fig. 5), auch Argon ist noch sehr unsymmetrisch nach Rot.

Berechnung des Wirkungsquerschnittes gegenüber sehr langsamen Elektronen.

Die Linienverschiebung ist in der Hauptsache einer Störung der höheren Terme zuzuschreiben. Die unteren Terme sind viel weniger abhängig von den Druckeffekten. Dies zeigt auch die Untersuchung der unteren Terme von Füchtbauer und Gössler (l. c.), in der gezeigt wird, daß bei den unteren Linien eine sehr viel kleinere Verschiebung auftritt.

Die Theorie von Fermi konnte das Vorzeichen für den Δ_σ-Anteil der Verschiebung nicht bestimmen. Es folgt aber eindeutig aus dem Experiment. Kürzlich hat nun C. Reinsberg[1]) in Rostock auch das Vorzeichen bestimmt. Hiernach ergibt sich folgendes: Wenn der Ramsauer-Querschnitt des Störgases für kleine Elektronengeschwindigkeiten ein Minimum besitzt, erhält man Rotverschiebung, im anderen Fall Violettverschiebung. In allen bisher untersuchten Fällen hat sich dieses Ergebnis bestätigt. Weiter wird in der erwähnten Arbeit von Reinsberg der Absolutwert der Verschiebung berechnet. Auch dies stimmt recht gut mit den experimentell gefundenen Werten überein. Es lassen sich also aus der Theorie von Fermi und Reinsberg Angaben über Größe und Richtung der Verschiebung am Serienende machen.

Berechnung des Wirkungsquerschnitts. Von der gemessenen Verschiebung wird unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Δ_s-Anteil abgezogen. Man erhält so den Δ_σ-Anteil und hieraus den Stoßquerschnitt für das Einzelatom des Störgases. Durch Multiplikation mit $N/760 = 3{,}55 \cdot 10^{16}$ ergibt sich der Wirkungsquerschnitt für alle im cm^3 bei 1 mm Druck vorhandenen Atome.

Wirkungsquerschnitt des Quecksilbers.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 1{,}0101$. (Entnommen aus Landolt-Börnstein-Tabellen.)

Cs/Hg.

$T = 782^0$ abs, $d = 0{,}32$ (relative Dichte),

$\Delta = 3{,}14\ cm^{-1}$ Rot,

$\Delta_s = 6{,}22\ cm^{-1}$ Rot,

$\Delta_\sigma = 3{,}08\ cm^{-1}$ Violett,

$\Delta_{\sigma_{red}} = 9{,}82\ cm^{-1}$ für 0^0 C und 760 mm.

Wirkungsquerschnitt Quecksilber: $37{,}2\ cm^2/cm^3$.

Hierbei muß betont werden, daß der Wert Δ_σ und daher auch der Wirkungsquerschnitt von der Richtigkeit der Dielektrizitätskonstanten

[1]) C. Reinsberg, ZS. f. Phys. **93**, 416, 1935.

abhängt. Für sehr kleine Elektronengeschwindigkeiten liegen bisher keine Messungen des Wirkungsquerschnitts vor. Die elektrisch gemessenen Querschnitte von Quecksilberdampf gegenüber Elektronengeschwindigkeiten unter 1 Volt betragen nach Brode[1]) etwa 250 bis 300. Wir erhalten also das interessante Resultat, daß die Querschnittskurve nach kleinen Geschwindigkeiten hin wieder abnimmt bis zum Grenzwert 37.

Wirkungsquerschnitt des Xenons.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 1{,}00136$.

Cs/Xe.

$T = 551^0$ abs. $d = 0{,}95$ (relative Dichte),

$\Delta\nu = 33{,}58\ \mathrm{cm^{-1}}$ Rot,

$\Delta\nu_s = 3{,}50\ \mathrm{cm^{-1}}$ Rot,

$\Delta\nu_{''} = 30{,}08\ \mathrm{cm^{-1}}$ Rot,

. . . . . .

$\Delta\nu''_{\mathrm{red}} = 31{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$ (experimentell),

$\Delta\nu''_{\mathrm{red}} = 26{,}1\ \mathrm{cm^{-1}}$ (berechnet von C. Reinsberg).

Wirkungsquerschnitt Xenon: $412\ \mathrm{cm^2/cm^3}$.

Der letzte elektrisch gemessene Wirkungsquerschnitt für Xenon bei einer Elektronengeschwindigkeit von 0,2 Volt liegt nach Ramsauer und Kollath[2]) bei 58. Die Ramsauer-Kurve zeigt für kleine Elektronengeschwindigkeiten einen sehr steilen Anstieg, was mit dem spektroskopischen Grenzquerschnitt 412 gut verträglich ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Apparaten und die Bewilligung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet, desgleichen der Linde A.-G. für die kostenlose Überlassung der sehr wertvollen Edelgase.

Rostock, Physikalisches Institut, den 28. Dezember 1934.

[1]) R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 397, 1925. — [2]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. (5) **3**, 536, 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die $B\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$- und $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$-Banden des Kohlenoxyds.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1935.)

Die Ångström-Banden (0, 0), (0, 1), (1,0), (1, 1), ferner die Herzberg-Banden (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4) wurden mit großer Dispersion und Lichtstärke aufgenommen und gemessen. Die ältere mangelhafte Rotationsanalyse der sieben letzteren wird verbessert und die Zahl der gestörten Linien — auch die der Ångström-Banden (0, 0) und (0, 1) — vermehrt bzw. ergänzt. Die Neuberechnung der Rotationskonstanten liefert die Werte $B_e = 1{,}961\,\mathrm{cm^{-1}}$, $\alpha = 0{,}027\,\mathrm{cm^{-1}}$, $D_e = 6{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $\omega\,(1 - x) = 2082{,}07\,\mathrm{cm^{-1}}$ für den oberen Zustand der Ångström-Banden: $B\,^1\Sigma$, ferner $B_0 = 1{,}9422\,\mathrm{cm^{-1}}$, $D = 5{,}7 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^{-1}}$ für den der Herzberg-Banden: $C\,^1\Sigma$. Das Einsetzen der Prädissoziation wird am 18. Rotationsniveau der $v' = 1$-Serie der Ångström-Banden festgestellt. Die Verwertung der Daten bezüglich des gemeinsamen Endzustandes $A\,^1\Pi$ wird einer anderen Arbeit vorbehalten.

Im Laufe anderer Untersuchungen, deren Zweck die Erforschung der Rotationsstruktur der CO_2-Banden war[1]), erhielt man Spektralaufnahmen von Lichtquellen von der verschiedensten Art, die die Bandensysteme von CO, CO^+ und CO_2 mit und ohne Magnetfelder usw. zeigten. Um die CO_2-Banden auch in der Gegend von 3800 ~ 4800 Å analysieren zu können, schien es notwendig zu sein, die Spektrallinien von CO und CO^+ — die die CO_2-Banden in diesem Spektralbereich oft überlagerten — zweifelsfrei zu identifizieren. Es stellte sich bald heraus, daß die in der Literatur vorliegenden Daten dazu nicht ausreichen. Für die $v' = 0$-Serie der Ångström-Banden liegen schon die neuesten Messungen von Coster und Brons[2]) vor, keine aber für die (1, 0)- und (1, 1)-Ångström- und für die Herzberg-Banden, über welche nur die ältere und zufolge kleinerer Dispersion mangelhafte Analyse von Johnson und Asundi[3]) veröffentlicht ist. Da das vorhandene Plattenmaterial auch diese letztgenannten Systeme in zweiter bzw. dritter Ordnung des vorzüglichen 21 Fuß-Rowland-Gitters des Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, in genügender Lichtstärke

---

[1]) Siehe z. B. R. Schmid, ZS. f. Phys. **85**, 384, 1933. — [2]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934. — [3]) R. C. Johnson u. R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 560, 1929.

Tabelle 1. Ångström $0 \rightarrow 0$.

J	P				Q		R					
1	22168,08				22172,05		22179,85					
2	65,69				73,45		85,09					
3	63,95				75,54		91,24					
4	62,89				78,36		197,96					
5	62,65				81,96		205,38					
6	63,14				86,24		13,80					
7	64,61	140,68			91,24		22,99	198,90				
8	67,23	51,05			197,10		33,43	217,12				
9	72,05	59,54			203,81		46,07	33,43				
10	80,91	66,33			11,51		62,61	48,07				
11	94,10	71,66			20,59	200,71	83,54	61,14				
12		76,84			31,82	14,33		74,01				
13		82,49			46,07	27,02		287,57				
14		88,97			63,37	38,74		301,76				
15		196,48	179,82			50,20		17,02				
16		205,89	193,35			61,89		34,21	321,78			
17		19,11	205,38			74,01		55,24	41,44			
18			15,55			286,77			59,45			
19			25,60			300,10			77,15			
20			35,97			14,09			395,26			
21			46,87			28,75			413,91			
22			58,36			44,02			33,27			
23			70,63			60,06			53,20			
24			83,54			76,82			73,77			
25			297,21			394,30			495,12			
26			311,71	301,76		412,66	402,56		517,31			
27			29,51	23,03		34,16	27,88		42,55	536,34		
28			54,23	41,72		63,31	50,44			62,75		
29				58,96			71,39			587,52		
30				378,18	362,00		494,45	478,05		614,38		
31				401,66	387,99		521,80	508,05			631,85	
32					409,25			33,22			60,68	
33					30,01			57,69			88,94	
34					53,21	435,74		584,86	567,40			
35					83,19	64,27		618,78	599,56			738,44
36						487,69			626,70			
37						510,18			53,10			
38									79,91			

Tabelle 2. Ångström $0 \rightarrow 1$.

J	P		Q					R	
1	20680,06		20683,55					20691,57	
2	77,74		85,53					697,27	
3	76,53		87,96					703,55	
4	75,74		91,27					10,72	
5	75,74		695,30					18,56	
6	76,53		700,06					27,34	
7	78,26		05,53					36,71	
8	80,54		11,70					46,79	
9	83,55		18,61					57,55	
10	87,23		26,19					69,02	
11	91,58		34,48					81,25	
12	696,72		43,47					794,13	
13	702,55		53,17					807,69	
14	09,06		63,59					21,99	
15	16,34		74,74					37,03	
16	24,35		86,63					52,74	
17	33,07		799,20					69,17	
18	42,47		812,53					886,38	
19	52,68		26,55					904,30	
20	63,59		41,32					22,93	
21	75,24		56,84	845,07				42,29	
22	787,65		73,15	66,97				62,45	
23	800,81		890,39	887,67				20983,27	
24	14,74		909,77	907,43	899,70			21004,92	
25	29,76	819,36	32,76	26,35	923,50			27,58	017,44
26	46,80	41,38		47,01	44,76			52,05	46,86
27	66,94	59,90		70,81	65,04			79,52	73,11
28		76,91			20985,74	20975,89			097,81
29		894,55			21008,54	21004,41			122,94
30		912,86			38,98	29,05			49,05
31		31,96				52,03			175,73
32		51,78				075,83			203,13
33		72,33				100,28			31,31
34		20993,66				25,97	118,67		60,22
35		21015,67				56,11	49,05		289,95
36		38,42					176,88		320,23
37		62,01					204,39		51,38
38		086,23					32,58		383,19
39		111,32					61,47		416,00

38		086,23				32,58		383,19
39		111,32				61,47		416,00
40		37,38				291,07		49,32
41		63,46				21,01		483,19
42		190,66				52,55		517,82
43		219,05				84,48		53,31
44		47,84						
45		77,40						

Tabelle 3. Ångström $1 \rightarrow 0$.

J	P			Q		R		
1	24250,44			24254,28		24261,14		
2	47,86			55,50		66,78		
3	45,60			57,36		73,04		
4	44,51			60,05		79,31		
5	44,13			63,27		86,52		
6	44,51			67,27		294,45		
7	45,60			71,93		303,29		
8	48,06	231,50?		77,40		13,34	296,89?	
9	52,33	39,95		83,57		25,19	312,78	
10	60,61	46,04		90,72		40,63	26,74	
11	73,04?	50,93		299,28	279,31	61,26?	39,05	
12		55,50		309,82	292,37		51,40	
13		60,61		23,31	304,36		64,06	
14		66,31		39,97	15,31		77,50	
15		73,05	256,23		26,02		391,91	
16		81,71	69,24		36,83		408,19	395,71
17		94,07	80,30		48,08		27,86	414,06
18			89,62		60,05			31,07
19			298,61		72,08			48,26
20			307,93		84,95			
21			17,93		398,54			
22			28,29		412,50			
23			39,04		27,42			
24			50,37		42,88			
25			62,35		59,32			
26					77,10			
27					96,49			

Tabelle 4. Ångström 1 → 1.

J	P	Q		R
1	22762,16	22765,93		22772,93
2	59,88	67,47		79,13
3	58,18	69,86		85,17
4	57,48	72,93		91,90
5	57,48	76,55		799,60
6	58,18	81,09		807,92
7	59,28	86,23		16,89
8	61,21	91,90		26,50
9	63,81	798,27		36,63
10	66,99	805,38		47,64
11	70,88	13,05		59,14
12	75,29	21,39		71,33
13	80,57	30,40		84,36
14	86,23	40,10		897,60
15	792,95	50,47		911,95
16	800,11	61,46		26,64
17	07,92	73,01		41,75
18	16,47	85,53		58,31
19	25,40	898,56		75,34
20	35,35	912,32		92,76
21		26,64		
22		41,75		
23		57,72	954,79	
24		75,34	73,50	
25			90,75	

und guter Auflösung anzeigte, schien es zweckmäßig zu sein, die ältere Analyse zu verbessern bzw. zu ergänzen. Auch beim Gebrauch der Messungsergebnisse der (0, 0)- und (0, 1)-Ångström-Banden ließ sich feststellen, daß die Zahl der „überzähligen Linien" an den Perturbationsstellen noch vielfach ergänzt werden kann. Rosenthal und Jenkins[1]) und besonders Watson[2]) führen mehrere „überzählige" Linien der (0, 0)-Bande auf, die jedoch von Coster und Brons nicht angegeben werden, während die hiesigen Aufnahmen auch diese und noch einige klar anzeigen. Ferner zeigen die hiesigen Aufnahmen im Kopfgebiet der (0, 0)-Bande auch solche hin- und zurückkehrenden P-Linien vollkommen klar getrennt an, die von Coster und Brons als zusammenfallend angegeben worden sind. In der demnächst folgenden Arbeit wird eine Interpretationsmethode der Perturbationen angeführt, die sehr empfindlich gegen Meßungenauigkeiten ist. Deshalb und weil nach aller Wahrscheinlichkeit die hiesigen Aufnahmen den bisher publizierten an Lichtstärke und Auflösung überlegen sein müssen,

[1]) J. E. Rosenthal u. F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 896, 1929. — [2]) W. W. Watson, Phys. Rev. **42**, 509, 1932.

wurde in die folgenden Tabellen auch die Neumessung der (0, 0)- und (0, 1)-Ångström-Banden aufgenommen.

Die Tabellen 1 bis 9 enthalten die Meßergebnisse. Der Kürze halber sind nur die Wellenzahlen angegeben worden. Tabelle 10 stellt die Kombinationsdifferenzen $R(J) - P(J)$ der drei oberen Zustände dar, berechnet als Mittelwert für den B-Zustand ($v = 0$) aus den (0, 0)- und (0, 1)-, für $B(v = 1)$ aus den (1, 0)- und (1, 1)-Ångström-, für Zustand $C(v = 0)$

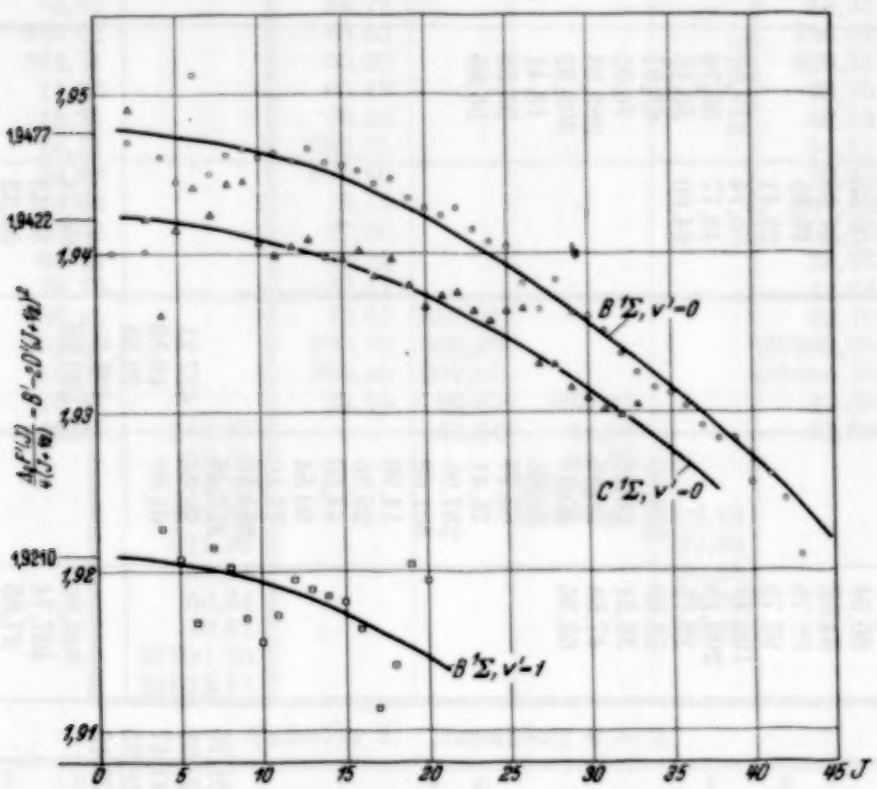


Fig. 1.

aus den fünf Herzberg-Banden. Durch Division der Zahlenwerte der Tabelle 10 durch $4(J + \frac{1}{2})$ erhält man die Punkte der Fig. 1. Auf Grund des üblichen Ansatzes:

$$F(J) = B(J + \tfrac{1}{2})^2 - D(J + \tfrac{1}{2})^4,$$

folglich

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{4(J + \frac{1}{2})} = B - 2D(J + \tfrac{1}{2})^2$$

Tabelle 5. Herzberg 0 → 0.

J	P				Q			R				
1	27170,41				27175,08			27183,21				
2	68,53				76,17							
3	66,63				78,20			193,75				
4	65,61				80,94			200,35				
5	65,01				84,52			07,89				
6	65,61				88,75			16,35				
7	67,06				93,75			25,41				
8	69,41	153,43?			199,43			35,74	219,59?			
9	74,42	61,81			206,18			48,77	35,74			
10	83,21	68,53			13,73			64,60	50,13			
11		73,86			22,69	202,80			63,27			
12		78,95			33,81	16,35			76,05			
13		84,52			47,88	28,89			289,33			
14		90,80			65,36	40,49			303,32			
15		198,16	181,61			51,85			18,41	304,74		
16		207,47	195,00			63,27			35,53	22,91		
17		20,49	206,87			75,41			55,88	42,73		
18			16,85			287,95				60,54		
19			26,77			301,08				77,76		
20			36,99			14,90				395,77		
21			47,88			29,35				414,58		
22			59,04			44,50				33,66		
23			71,14			60,54				53,18		
24			83,79			77,10				73,71		
25			297,18			394,30				494,77		
26			311,55	301,76		412,48				516,71	506,74	
27			29,13	22,91		33,66	427,21			41,94	35,85	
28				41,47		61,80	49,59				62,04	
29				58,35			70,33				586,28	
30				77,10			493,35				611,74	
31					385,96		520,68	506,74				630,09
32					407,74			31,43				58,63
33					27,85			55,33				86,52
34					49,59	433,66		582,57	566,34			
35						61,80		615,74	598,27			
36						485,49			624,05			
37						507,75			49,99			
38									76,52			

Tabelle 6. Herzberg $0 \rightarrow 1$.

J	P		Q				R	
1	25682,72		25686,68				25695,00	
2	80,56		88,31				700,00	
3	79,25		90,82				06,44	
4	78,55		94,01				13,50	
5	78,55		698,03				21,18	
6	79,34		702,73				29,92	
7	80,94		08,14				39,25	
8	83,14		14,25				49,20	
9	86,04		21,05				59,89	
10	89,68		28,54				71,26	
11	94,01		36,73				83,34	
12	699,02		45,62				796,09	
13	704,71		55,20				809,51	
14	11,13		65,49				23,65	
15	18,27		76,44				38,54	
16	26,11		788,25				54,11	
17	34,69		800,60				70,40	
18	43,96		13,77				887,43	
19	53,96		27,60				905,20	
20	64,73		42,22				23,46	
21	76,19		57,57				42,64	
22	788,25		73,67	867,51			62,70	
23	801,37		890,70	888,29			25983,36	
24	15,06		909,46	907,57			26004,78	
25	29,87		31,75	26,27	923,81		27,30	
26	46,37	841,29		47,44	44,50		51,82	046,95
27		59,65			64,50			72,32
28		76,43			25985,02			96,73
29		893,85			26007,62	003,26		
30		911,96				27,83		
31		30,75				50,55		
32		50,34				74,00		
33		70,67				98,28		
34		25991,80						
35		26013,57						

Tabelle 7. Herzberg $0 \rightarrow 2$.

J	P	Q	R
1	24239,95	24244,13	24252,33
2	37,68	45,60	56,84
3	36,18	47,85	63,27
4	35,42	50,93	70,30
5	35,42	54,86	77,83
6	36,18	59,47	86,52
7	37,68	65,11	295,88
8	39,95	70,89	305,91
9	43,02	77,83	16,68
10	46,84	85,59	28,29
11	51,47	294,07	40,63
12	56,84	303,29	53,68
13	63,00	13,34	67,76
14	69,93	24,18	82,39
15	77,62	35,80	397,84
16	86,13	48,08	414,06

J	P			Q			R		
17	295,40			61,26			31,07		
18	305,44			75,16			48,85		
19	16,33			389,85			67,38		
20	27,94			405,33			486,86		
21	40,37			21,57			506,97		
22	53,68			38,65			27,97		
23	67,76			56,50			49,74		
24	382,92			75,25			72,67		
25	400,80			494,73			98,26		
26		412,15		515,17				617,25	
27		30,06		36,86				42,94	
28		48,26		61,13				68,82	
29		67,38			575,67			95,34	
30		486,86			600,77				
31		507,82			25,33				
32		32,93			50,78				
33			548,19		676,17				
34			71,57		703,24				
35			595,29		30,38				
36			619,85		58,16				
37			44,65		787,00				
38			70,00		816,18				
39			96,83		46,44				

Tabelle 8. Herzberg 0 → 3.

J	P	Q	R
1	22827,40	22831,32	22839,04
2	25,25	32,88	44,51
3	23,67	35,38	50,88
4	23,22	38,66	58,06
5	23,22	42,70	66,03
6	24,30	47,65	74,85
7	26,18	53,36	84,37
8	28,78	59,93	894,87
9	32,30	67,30	906,05
10	36,64	75,47	18,12
11	41,69	84,38	30,99
12	47,65	894,30	44,73
13	54,43	904,91	59,21
14	62,07	16,37	74,60
15	70,47	28,61	22990,78
16	79,55	41,76	23007,71
17	889,72	55,68	25,47
18	900,53	70,31	44,08
19	12,28	22985,95	63,56
20	24,88	23002,37	083,60
21	38,16	19,59	104,86
22	52,40	37,62	26,69
23	67,18	56,54	49,31
24	83,47	76,32	73,04
25	22999,92	096,77	97,39
26	23017,43	118,15	
27	35,91	40,49	
28	55,14	64,83	
29	75,35		

Tabelle 9. Herzberg $0 \rightarrow 4$.

J	P	Q		R
1	21449,10	21452,66		21460,89
2	47,03	54,54		66,58
3	45,94	57,39		73,07
4	45,47	60,89		80,44
5	45,94	65,28		88,77
6	47,34	70,53		497,86
7	49,56	76,68		507,84
8	52,66	83,67		18,73
9	56,63	491,49		30,40
10	61,41	500,20		42,99
11	67,07	09,76		56,48
12	73,62	20,17		70,63
13	80,91	31,44		585,79
14	89,24	43,60		601,78
15	498,38	56,60		18,73
16	508,26	70,63		36,47
17	19,28	585,19		55,10
18	31,07	600,92		74,53
19	43,60	17,28		694,86
20	57,12	34,56		716,02
21	71,43	52,86		38,07
22	586,69	71,97		61,01
23	602,82	92,57	691,34	784,88
24	19,77		712,62	809,34
25	37,66		34,45	35,25
26	56,38		56,99	61,75
27	76,04		780,40	888,94
28	696,56		804,83	916,92
29	718,05		30,06	45,91
30	40,03		56,23	21975,53
31	63,42		83,13	22006,68
32	787,02			
33	812,74			
34	40,14			

Tabelle 10. Mittelwerte der Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ der Anfangszustände.

J	$B\,^1\Sigma,\ v' = 0$	$R\,^1\Sigma,\ v' = 1$	$C\,^1\Sigma,\ v' = 0$
0	3,89 (ber.)	3,84 (ber.)	3,88 (ber.)
1	11,64	10,74	11,98
2	19,47	19,09	19,49
3	27,16	27,72	27,19
4	35,03	34,61	34,85
5	42,78	42,26	42,71
6	50,73	49,84	50,55
7	58,35	57,65	58,27
8	66,17	65,36	66,11
9	73,97	72,84	73,89
10	81,74	80,46	81,51
11	89,53	88,20	89,23
12	97,29	95,97	97,02
13	105,11	103,62	104,81

J	$B\,^1\Sigma,\ v'=0$	$B\,^1\Sigma,\ v'=1$	$C\,^1\Sigma,\ v'=0$
14	112,85	111,28	112,51
15	120,62	118,93	120,26
16	128,38	126,49	128,05
17	136,10	133,79	135,70
18	143,91	141,65	143,52
19	151,59	149,80	151,16
20	159,32	157,41	158,81
21	167,05		166,62
22	174,86		174,39
23	182,52		182,04
24	190,21		189,71
25	197,94		197,51
26	205,44		205,29
27	213,04		212,64
28	220,97		220,36
29	228,47		227,92
30	236,20		235,57
31	243,82		243,20
32	251,39		250,89
33	258,96		258,67
34	266,56		
35	274,23		
36	281,81		
37	289,37		
38	296,96		
39	304,68		
40	311,94		
41	319,73		
42	327,16		
43	334,26		

wurden die Rotationskonstanten graphisch (Anschmiegen eines Parabels) ermittelt. Es ergeben sich die Werte:

	B cm^{-1}	D cm^{-1}	
Zustand $B,\ v=0$ . . .	1,9477	$6{,}1\cdot10^{-6}$	$B_e = 1{,}961$ cm^{-1}
„ $B,\ v=1$ . . .	1,921		$\alpha = 0{,}027$ cm^{-1}
„ $C,\ v=0$ . . .	1,9422	$5{,}7\cdot10^{-6}$	

Durch Einsetzen dieser Konstanten in obige Formel erhält man die glatt ausgezeichneten Kurven der Fig. 1.

Coster und Brons[1]) berichteten über das plötzliche Intensitätsabschwächen der Linien mit der Anfangsrotationsquantenzahl $J' \geqq 38$ in den Banden der Serie $v'=0$. Entsprechendes läßt sich in der $v'=1$-Serie, für $J' \geqq 18$, beobachten. Wenn auch die Linien der Banden (1, 0) und (1, 1) gewissermaßen überlagert sind, so läßt sich das plötzliche Ab-

[1]) D. Coster und F. Brons, Physica **1**, 155, 1934.

schwächen zweifelsfrei bei $P(18) > P(19)$ in (1, 0) und $Q(17) > Q(18)$ in (1, 1) feststellen. Um die Niveauhöhe des Einsetzens der vermuteten

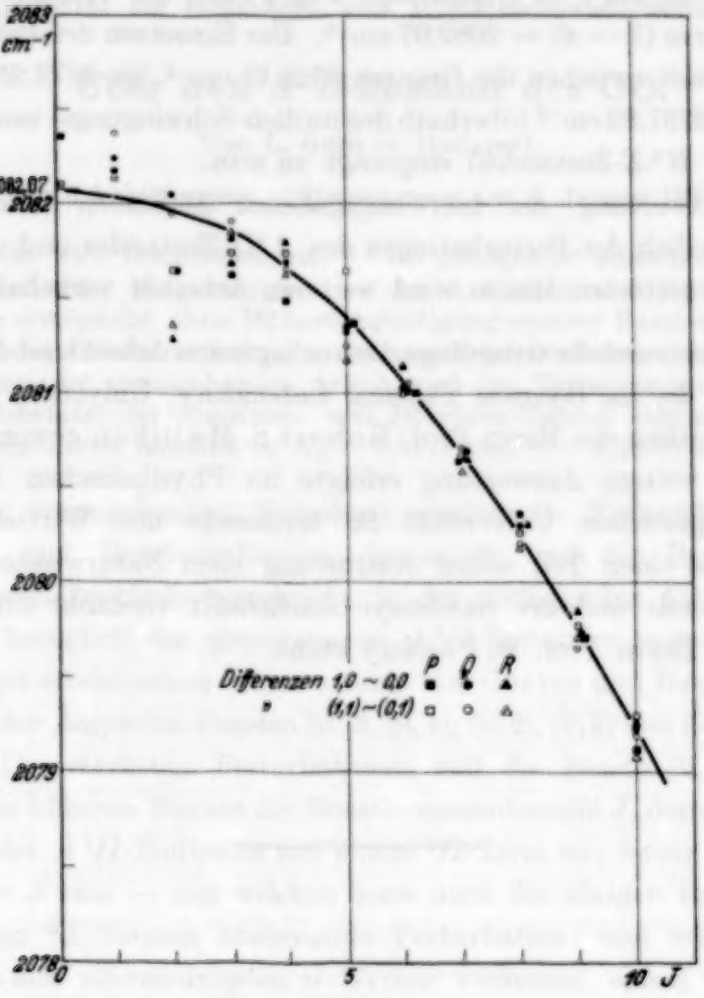


Fig. 2.

Prädissoziation zu ermitteln, baute man auf Grund der Kombinationsdifferenzen der Tabelle 10 die Termserie selbst auf. Z. B. für $J = 37$ etwa folgendermaßen:

$$F(37) = \Delta_2 F(0) + \Delta_2 F(2) + \Delta_2 F(4) + \cdots + \Delta_2 F(36) \text{ usw.}$$

Man bekommt in dieser Weise folgende Höhen über die entsprechenden nullten Rotationsniveaus:

$$v = 0,\ F(37) = 2726{,}21\ \text{cm}^{-1},\ F(38) = 2872{,}25\ \text{cm}^{-1};$$
$$v = 1,\ F(17) = 586{,}94\ \text{cm}^{-1},\ F(18) = 655{,}75\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Werte für $v = 1$ müssen noch um den Abstand der zwei Schwingungsniveaus $v = 0 \sim v = 1$ vermehrt werden. Dieser Abstand — der gleich

mit $\omega(1-x)$ ist — wurde durch Kombinieren entsprechender Linien der Banden (0, 0) und (1, 0) bzw. (0, 1) und (1, 1) und durch Extrapolieren der Differenzen auf $J = 0$ ermittelt. Fig. 2 stellt das Verfahren dar. Man bekommt für $\omega(1-x) = 2082{,}07\ \mathrm{cm}^{-1}$. Das Einsetzen der Prädissoziation erscheint somit zwischen die Grenzen $2726{,}21\ \mathrm{cm}^{-1}$ bis $2872{,}25\ \mathrm{cm}^{-1}$, bzw. $2669{,}01$ bis $2737{,}82\ \mathrm{cm}^{-1}$ (oberhalb des nullten Schwingungs- und Rotationsniveaus des $B\,^1\Sigma$-Zustandes) eingeengt zu sein.

Die Verwertung der hier angegebenen Meßdaten betreffs einiger Fragen bezüglich der Perturbationen des $A\,^1\Pi$-Zustandes und der Zeeman-Effekte der gestörten Linien wird weiteren Arbeiten vorbehalten.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit sind die Spektralaufnahmen, die im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken gewonnen worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über den $A\,^1\Pi$-Zustand des CO.

Von **L. Gerö** in Budapest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1935.)

Eine Methode wird beschrieben, die — bei genügender Anzahl von Meßdaten und entsprechender Meßgenauigkeit — das Auffinden von Perturbationen in einer Bande ermöglicht, ohne Mitberücksichtigung anderer Banden des Systems, auch wenn die Rotationsstruktur sonst ungestört erscheint. Auf Grund der Meßergebnisse der vorangehenden Arbeit wird das Verfahren auf den gemeinsamen Endzustand der Ångström- und Herzberg-Banden angewandt und die Rotationskonstanten daselbst zu $B_e = 1{,}6113$ und $\alpha = 0{,}0225\,\mathrm{cm}^{-1}$ berechnet.

In der vorangehenden Mitteilung wurden die Meßergebnisse einiger Ångström- und Herzberg-Banden dargestellt und die Bandkonstanten für die oberen Zustände berechnet. In der vorliegenden Arbeit sollen die Meßdaten bezüglich des gemeinsamen $A\,^1\Pi$-Zustandes verwertet werden. In der jüngst erschienenen Untersuchung von Coster und Brons[1]) sind die Störungen der Ångström-Banden (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3) und (0, 4) behandelt worden. Die stärksten Perturbationen soll die Bande (0, 0) anzeigen: Eine bei den höheren Werten der Rotationsquantenzahl J, deren Ursache die Kreuzung des $A\,^1\Pi$-Endterms mit einem $^3\Pi$-Term sei; ferner bei mittleren Werten von J eine — von welcher Sorte auch die übrigen Banden gestört sind — von $^3\Sigma$-Termen stammende Perturbation; und schließlich eine dritte, bei den allerniedrigsten J-Werten wirksame, einem $^1\Pi$-Term zugeschriebene Perturbation. Das Vorhandensein dieser zuletzt angeführten Störung wurde in der Weise aufgefunden, daß diese Verfasser auf Grund der übrigen Banden — die als weniger gestört galten — eine theoretische, ungestörte (0, 0)-Bande berechneten und die Linien dieser Bande mit den beobachteten Linien verglichen. Die Zahlenreihe $\Delta = \nu_{\mathrm{beob.}} - \nu_{\mathrm{ber.}}$ zeigte bei der Nullinie bzw. im Kopfgebiet ungefähr acht Einheiten, um (abgesehen von der Perturbation infolge der Kreuzung mit dem $^3\Sigma$-Zustande, die aber mit Hilfe der „Δ-Typ"-Dublettdifferenzen klar erkennbar ist) gegen $J \sim 25$ auf Null zusammenschrumpfen.

Es mag wohl der Gedanke auftauchen, ob man nicht in der Lage sei, das Vorhandensein irgendwelcher Art von Störungen durch das Studium

[1]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934.

der betreffenden Bande selbst — also ohne Mitberücksichtigung weiterer Banden des Systems — festzustellen. Ein solches Verfahren würde besonders in den Fällen am meisten wünschenswert sein, wo infolge der allmählichen Verrückung der Linien — ohne eigentliche Verwirrung der Bandenstruktur — die Bande als Ganzes verschoben zu sein scheint, also bei den sogenannten „Schwingungsstörungen". Für den vorliegenden $^1\Sigma \to {}^1\Pi$-Übergang kann folgender Weg eingeschlagen werden:

Mit einer ziemlich guten Näherung lassen sich obere und untere Terme durch die Formel

$$F(J) = B(J+\tfrac{1}{2})^2 - D(J+\tfrac{1}{2})^4 + \text{Const} \qquad (1)$$

darstellen. Für den Q-Zweig bekommt man also:

$$Q(J) = (B' - B'')(J+\tfrac{1}{2})^2 - (D' - D'')(J+\tfrac{1}{2})^4 + \text{const}. \qquad (2)$$

Nun werden zwei Nachbarlinien kombiniert und die Differenz durch das Doppelte der größeren Rotationsquantenzahl dividiert:

$$\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} = (B' - B'') - (D' - D'')(2J^2 + \tfrac{1}{2}). \qquad (3)$$

Ermittelt man die linke Seite aus den Meßdaten der Q-Linien und trägt diese Größe als Funktion von J auf, so sollte eigentlich eine horizontale Gerade erhalten werden, weil der Einfluß des zweiten Gliedes (wegen der Kleinheit der Differenz beider an und für sich kleinen Größen D) nur bei sehr hohen Werten von J bemerkbar ist. Liegt aber eine Störung vor, so kann man Kurven von verschiedenster Art erwarten.

Die angegebene Methode liefert das Diagramm der einen Λ-Dublettkomponente des $^1\Pi$-Zustandes, nämlich derjenigen, auf welcher die Q-Übergänge endigen. Im vorliegenden Falle $^1\Sigma^+ \to {}^1\Pi$ sind dies die „c"-Terme. Um auch das Diagramm der „d"-Terme — auf welchen die P- und R-Übergänge endigen — zu bekommen, verfährt man etwa folgendermaßen: Man berechnet zuerst die Kombinationsserie $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ des oberen Zustandes und baut daraus die Termserie $F'(J)$ selbst auf. [Zweckmäßigerweise berechnet man zuerst die Rotationskonstanten B' und D' und wendet Formel (1) an.] Die Bildung der Kombinationen $F'(J-1)_{\text{ber.}} - P(J)_{\text{beob.}}$ oder $F(J+1)_{\text{ber.}} - R(J)_{\text{beob.}}$ führt — bis auf eine unbekannte Konstante — zur Termserie „d" des unteren Zustandes $F''_d(J)_{\text{ber.}}$ Schließlich werden die Differenzen $F'(J)_{\text{ber.}} - F''_d(J)_{\text{ber.}}$ gebildet, wodurch man die Wellenzahlen der Linien eines fiktiven $Q^*(J)$-Zweiges bekommt, die den fiktiven Übergängen $F'_c(J) \to F''_d(J)$ entsprechen würden. Man behandelt auch diesen Q^*-Zweig, wie es in der Formel (3)

für den tatsächlichen Q-Zweig vorgeschrieben worden ist. Der Abstand der zwei $[Q(J) - Q(J-1)] : 2J$- bzw. $[Q^*(J) - Q''(J-1)] : 2J$-Kurven stellt den Einfluß des Λ-Dubletts dar.

Die Methode ist besonders anschaulich, wenn die Differenz der Bandenkonstanten $(B' - B'')$ in der Tat sehr groß gegen $(D' - D'')$ ist, was aber häufig der Fall zu sein scheint, da $(B' - B'')$ meistens die Größenordnung $10^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, dagegen $(D' - D'')$ in zahlreichen Fällen die von $10^{-6} \sim 10^{-7}\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat. Sogar bis zu $J = 30$, 40 kann dann $(D' - D'')\,(2J^2 + \frac{1}{2})$, als eine Größe von der Ordnung $10^{-3} \sim 10^{-4}$ gegen $(B' - B'')$ vernachlässigt

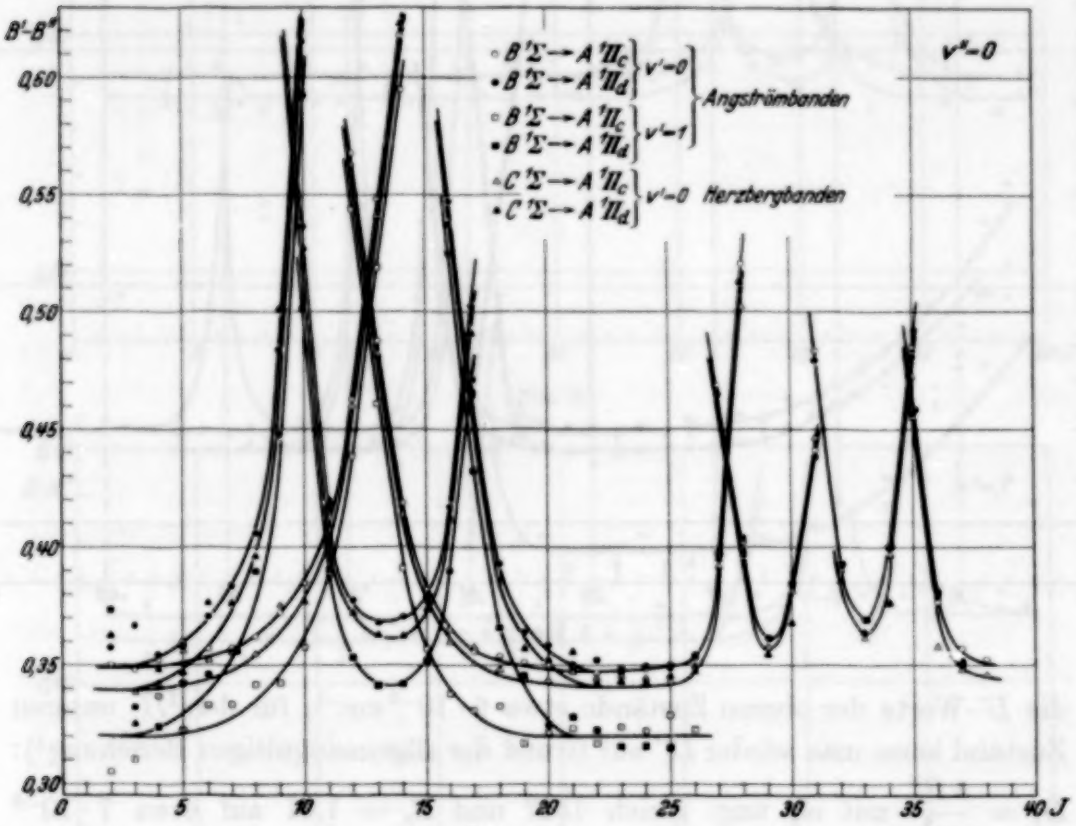


Fig. 1.

werden und man bekommt in Wirklichkeit horizontale Gerade. Sehr empfindlich ist aber das Verfahren gegen Meßfehler, insbesondere bei kleineren J-Werten (Kopfgebiet!), weil es hier auf die Differenzen zweier Nachbarlinien herauskommt. Bei höheren J-Werten werden dann die gelegentlichen Unregelmäßigkeiten — infolge der Division durch $2J$ — ausgeglichen.

In der vorangehenden Arbeit wurden die Messungen einiger Ångström- und Herzberg-Banden mitgeteilt, deren Genauigkeit die Anwendung des Verfahrens ermöglicht. Auch die neuesten Messungen von Coster und

Brons (l. c.) betreffs der Ångström-Banden (0, 2), (0, 3) und (0, 4) sind in die Konstruktion der Diagramme einbezogen worden. Die Forderung, daß $(D' - D'')(2J^2 + \frac{1}{2})$ klein sei, ist hier als vollkommen befriedigend anzusehen. Denn, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, betragen

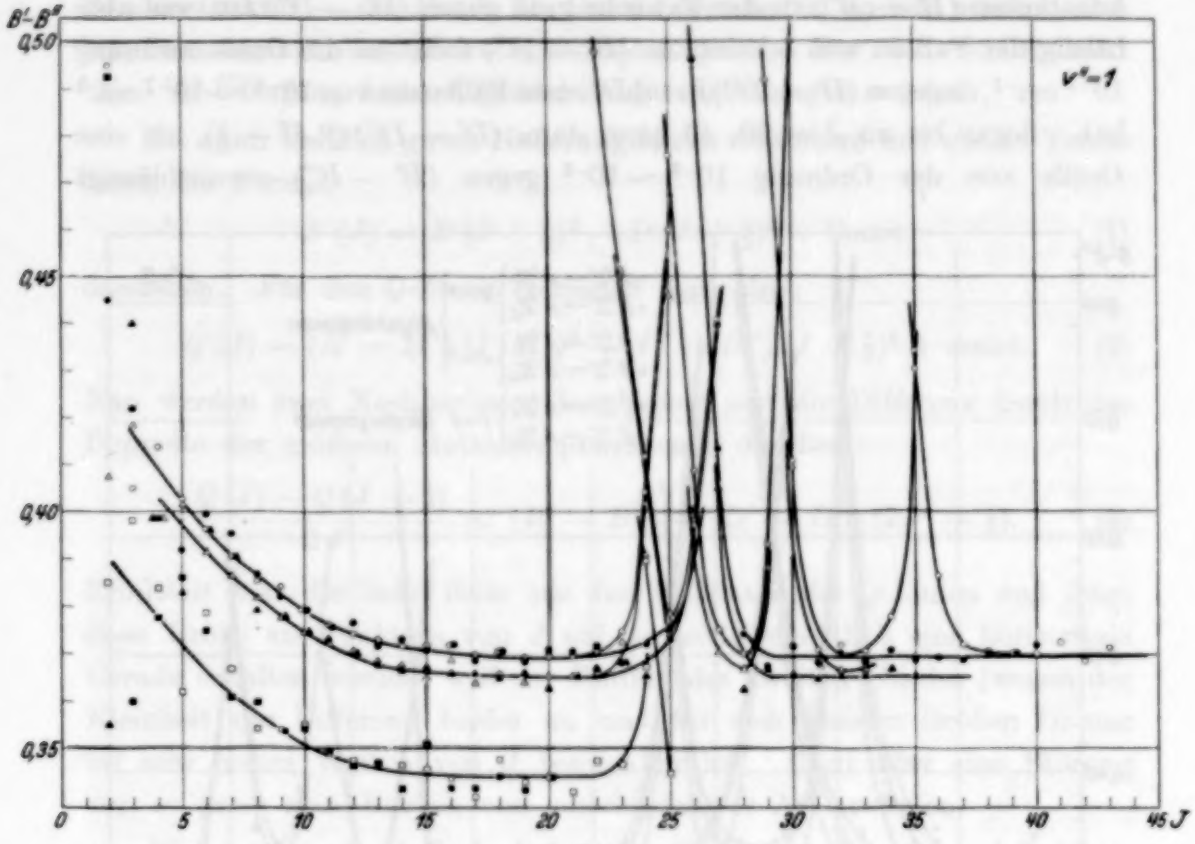


Fig. 2.

die D'-Werte der oberen Zustände etwa $6 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$; für den $^1\Pi$- unteren Zustand kann man wieder D'' auf Grund der allgemeingültigen Beziehung[1]): $D_e = \dfrac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ mit ω_e ung. gleich 1517 und $B_e = 1{,}61$ auf etwa $7 \cdot 10^{-6}$ schätzen.

In den Fig. 1 bis 5 sind Diagramme von Banden mit demselben Endzustand gemeinsam aufgezeichnet. Die glatt ausgezeichneten Verbindungslinien sollen nur das Auge im Durcheinander der verschiedenen Perturbationen leiten. Die vertikalen Verschiebungen der sonst kongruenten Kurven entsprechen den Differenzen der Rotationskonstanten der Anfangszustände. — Ohne hier in die Besprechung der Eigentümlichkeiten der

[1]) Siehe z. B. W. Jevons, Band Spectra and Molecular Structure. Cambridge, 1932, S. 27 und die Tabelle für CO, S. 286.

einzelnen Störungen einzugehen — die schon von Coster und Brons in interessanter Weise durchgeführt worden ist — betrachte man einstweilen

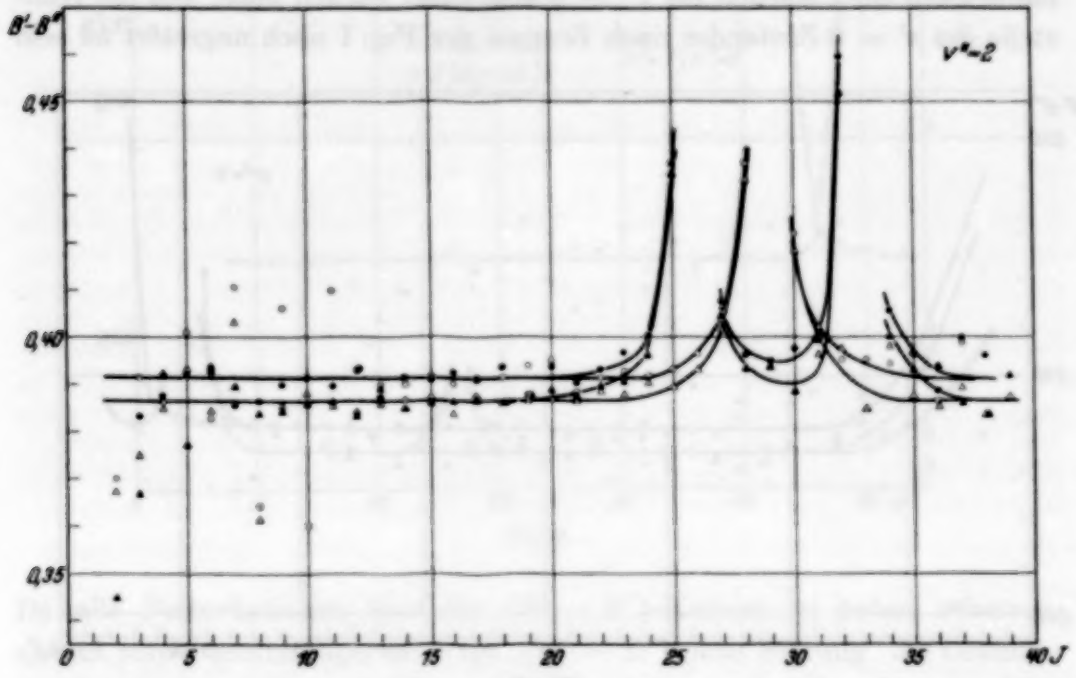


Fig. 3.

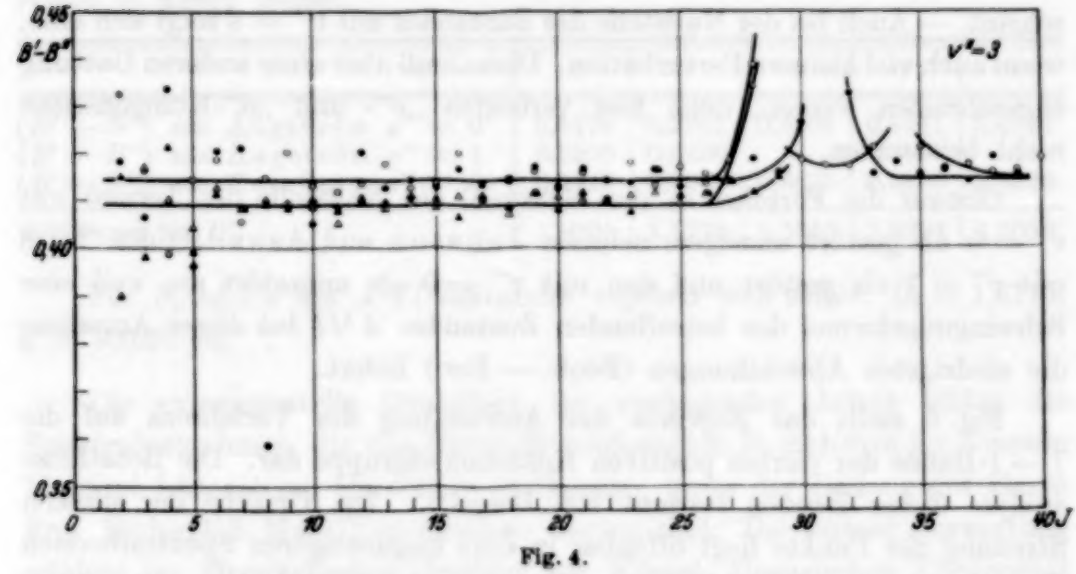


Fig. 4.

nur die Diagramme mit $v'' = 0$ und $v'' = 1$. Man sieht, daß (für $v'' = 1$) — von den mittleren J-Werten abwärts bis zur Nullinie — die Beobachtungsreihen keinesfalls horizontale Gerade darstellen; man hat vielmehr eine starke Schwenkung nach oben. Die „c"- und „d"-Komponenten gehen dabei zusammen und die Rotationsstruktur galt immer in dieser Gegend

als durchaus regelmäßig. Doch fühlt man sich berechtigt, hier für $v'' = 1$ eine nicht unbedeutende Perturbation anzukündigen, wogegen das Vorhandensein einer solchen für $v'' = 0$ abgelehnt werden muß, weil die Nullstelle des $v' = 0$-Zustandes nach Zeugnis der Fig. 1 noch ungestört zu sein

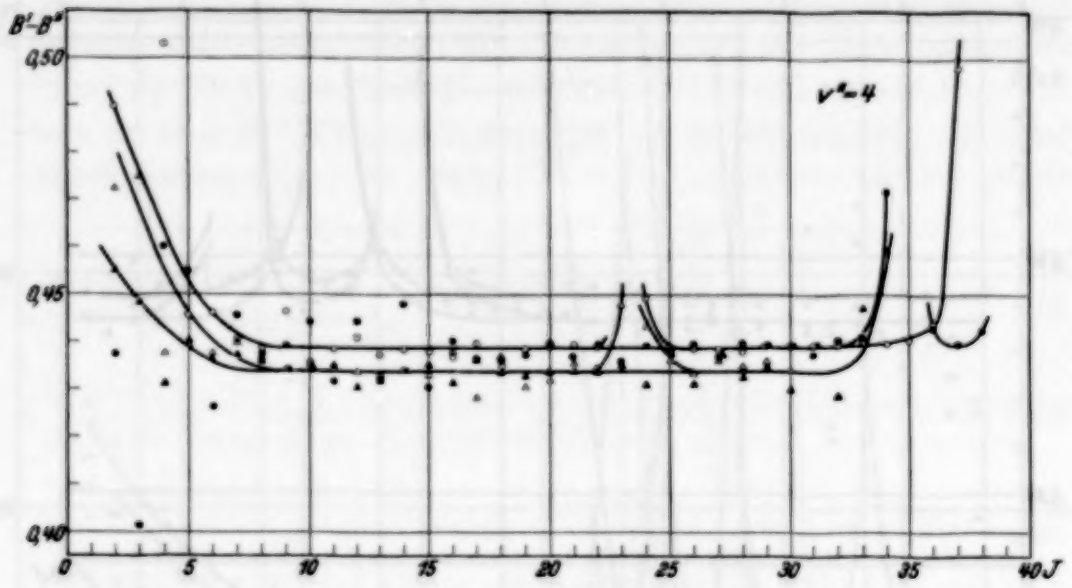


Fig. 5.

scheint. — Auch bei der Nullstelle des Zustandes mit $v'' = 4$ zeigt sich eine, wenn auch viel kleinere Perturbation. Diese muß aber einer anderen Gattung zugeschrieben werden, denn hier verlaufen „c"- und „d"-Komponenten nicht beisammen.

Obzwar die Forscher in der Mehrzahl die Nullstelle des Termes mit $v'' = 0$ als gestört anzeigen, nehmen Johnson und Asundi[1]) den Term mit $v'' = 1$ als gestört und den mit $v'' = 0$ als ungestört an, weil eine Schwingungsformel des betreffenden Zustandes $A\,^1\Pi$ bei dieser Annahme die niedrigsten Abweichungen (Beob. — Ber.) liefert.

Fig. 6 stellt das Ergebnis der Anwendung des Verfahrens auf die $7 \rightarrow 1$-Bande der vierten positiven Kohlenoxydgruppe dar. Die Rotationsanalyse dieser Banden stammt von Read[2]). Die Ursache der starken Streuung der Punkte liegt offenbar in dem ungünstigeren Spektralbereich dieser Banden und in der kleineren Dispersion des angewendeten Apparates.

In der vorangehenden Arbeit wurden die B'-Werte der Anfangszustände mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt. Auf Grund der hier angegebenen

---

[1]) R. C. Johnson u. R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 560, 1929. — [2]) D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571, 1934, bzw. Dissertation. Princeton, 1934.

Diagramme mögen nun die Werte $(B' - B'')$ abgelesen werden, um daraus die Rotationskonstanten des $^1\Pi$-Zustandes selbst ermitteln zu können.

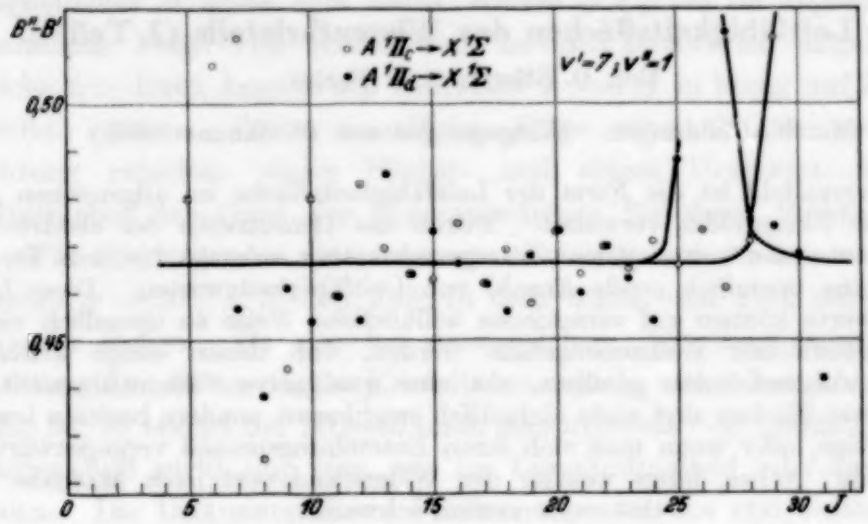


Fig. 6.

Da alle Perturbationen hier die $(B' - B'')$-Kurven zu heben scheinen, nimmt man zweckmäßigerweise für „$(B' - B'')$ ohne Störung" die Ordinate der durch die niedrigsten Werte gehenden horizontalen Geraden an. Man erhält in dieser Weise:

$v'' =$	0	1	2	3	4
$(B' - B'')$ aus Ångström $v'' = 0$	0,3476	0,3701	0,3926	0,4151	0,4376
$(B' - B'')$ aus Ångström $v'' = 1$	0,3205	0,3430	—	—	—
$(B' - B'')$ aus Herzberg $v'' = 0$	0,3425	0,3650	0,3875	0,4100	0,4325
Mittelwert für B''_v	1,6001	1,5775	1,5550	1,5324	1,5099

Für B_e und α des $A\,^1\Pi$-Zustandes ergeben sich somit: $B_e = 1{,}6113$, $\alpha = 0{,}0255\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die von Herrn Privatdozenten R. Schmid im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken erhalten worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. V.

Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (2. Teil)[1].

Von **O. Stierstadt** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1935.)

Im Transversalfeld ist die *Form* der Leitfähigkeitsfläche im allgemeinen derjenigen des Längsfeldes verwandt. Durch das Hinzutreten der elektrischen „Eigenanisotropien" einer jeden Gittergeraden aber entsteht für jede Stromrichtung eine unendlich große Anzahl von Leitfähigkeitswerten. Diese Leitfähigkeitswerte können auf verschieden willkürliche Weise zu unendlich vielen Leitfähigkeitsflächen zusammengefaßt werden, von denen einige kristallographisch ausgezeichnete genügen, um eine qualitative Gesamtübersicht zu geben. Diese Flächen sind nicht einheitlich geschlossen, sondern besitzen jeweils *eine* unstetige, oder wenn man sich ihren Entstehungsprozeß vergegenwärtigt, „pulsierende" Achse, längs welcher der Widerstandswert nach Maßgabe der Gittersymmetrien schwankt.

III. Transversalfelder.

Liegt das Magnetfeld nicht mehr parallel zum Strom, sondern ist es unter irgendeinem Winkel gegen die Stromrichtung geneigt, so gibt es nicht mehr nur *eine* Fläche der elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls, sondern es entstehen jetzt *zweifach unendlich viele* solcher Leitfähigkeitsflächen. Denn bei nichtparalleler Magnetisierung tritt eine völlig neuartige Erscheinung an den elektrischen Eigenschaften eines Kristallgitters zutage, die wir als die „elektrische Eigenanisotropie" bezeichnen wollen. Es ist jetzt nämlich für irgendeine Richtung im Gitter die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr schlechthin durch *einen* Wert charakterisiert, sondern wenn das Magnetfeld unter einem Winkel φ gegen die Stromrichtung Z steht, so hängt der Leitfähigkeitswert für diese Richtung Z im Gitter noch ab von dem Azimut ϑ, welches das Feld in bezug auf Z besitzt. Denn mit der Variation von ϑ bleibt zwar der Winkel φ (Strom—Feld) konstant, aber es ändert sich die Neigung des Feldes gegen die Netzebenen des Gitters und damit auch der Einfluß, den das Feld auf die Leitfähigkeit der als Stromrichtung gewählten Gittergeraden ausübt. Diese Leitfähigkeit ist also nicht mehr ohne weiteres als eine Konstante zu bezeichnen. Die bei einer Variation des Azimutes ϑ auftretende Schwankung der elektrischen Eigenschaften *ein und derselben* Gitterrichtung wollen wir als „Eigenanisotropie" dieser Richtung bezeichnen[2]). Wir haben ein solches Verhalten bereits an der

[1]) 1. Teil siehe ZS. f. Phys. **87**, 687, 1934. — [2]) Eine eingehende Untersuchung der elektrischen Anisotropien des Wismutkristalls erfolgt in Teil VII.

Hauptachse des Kristalls kennengelernt [Teil II, Fig. 15][1]). Es zeigt sich so, daß man für jede Gitterrichtung Z bei Anwesenheit eines konstanten Magnetfeldes H unter dem festen Winkel φ ($\neq 0^0$) im allgemeinen eine unendliche Folge von elektrischen Leitfähigkeitswerten angeben kann, welche nur durch Angabe des Azimutes ϑ von H in bezug auf Z geordnet werden können. Diese unendliche Folge schwankt für jede Gitterrichtung zwischen einem Höchst- und einem Tiefstwert, deren Verhältnis eben den Grad der Eigenanisotropie für diese Richtung angibt.

Für alle folgenden Betrachtungen beschränken wir uns nun auf den Winkel $\varphi = 90^0$, d. h. den Fall, in dem Strom und Feld senkrecht aufeinander stehen. Da also bei einer solchen „Quermagnetisierung" jede Richtung im Gitter eines Kristalls unendlich vieler Leitfähigkeitswerte fähig ist, so besitzt der Kristall auch entsprechend *viele* Leitfähigkeitsoberflächen und nicht nur *eine*, wie im Longitudinalfeld oder im feldfreien Raum. Die Diskussion dieser Flächen wäre wertlos und unübersichtlich, wenn sich nicht — bedingt durch die Symmetrien des Gitters — einzelne Typen von Leitfähigkeitsflächen als charakteristisch für ganze Gruppen herausstellten, so daß man durch eine Untersuchung dieser Typen die ganze Mannigfaltigkeit wenigstens im Prinzip übersehen kann. Wir wählen nun zunächst diese typischen Flächen aus und haben zu dem Zweck — experimentell — für alle möglichen Richtungen Z im Wismutgitter und für senkrecht zum Strome gerichtetes Magnetfeld H unter allen *möglichen* Azimuten ϑ lediglich die elektrischen Leitfähigkeiten zu bestimmen. Welche *Möglichkeiten* wir hierbei auswählen, soll jetzt zunächst festgestellt werden.

Hierzu orientieren wir uns an der Skizze der Elementarzelle des Bi-Gitters [IV, Fig. 2][2]) und legen darin irgendeine Bezugsebene durch die Hauptachse (SS') der Zelle. Diese Ebene denken wir uns um die Hauptachse rotierend. Bei einer Drehung um 180^0 hat sie das ganze Kristallgitter einmal überstrichen. Nun richten wir senkrecht zu dieser Ebene, also auch senkrecht zur Rotationsachse, ein konstantes Magnetfeld, das sich mit der Ebene drehen möge, etwa starr mit ihr verbunden zu denken ist. Messen wir nun für sämtliche Richtungen in der Ebene während der 180^0-Rotation die elektrischen Leitfähigkeiten, so haben wir *eine* vollständige Leitfähigkeitsfläche des Kristalls im Transversalfeld ermittelt.

Bei dieser Entstehung der Leitfähigkeitsflächen durchläuft der Vektor des Magnetfeldes H eine Symmetrieebene des Kristallgitters, nämlich die Hauptspaltebene. Das ist ein durch besondere Symmetrieverhältnisse aus-

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **85**, 310, 1933. — [2]) O. Stierstadt, ebenda, **87**, 687, 1934.

gezeichneter Spezialfall. Wir können ihn leicht verallgemeinern, indem wir das Magnetfeld *in* die oben gewählte Bezugsebene (durch SS') verlegen und es hier bei den Leitfähigkeitsmessungen immer senkrecht zum Strome orientieren. Dann erhalten wir bei der Drehung der Ebene um 180° eine *andere* Leitfähigkeitsfläche des Kristalls im Transversalfeld, denn die Winkel zwischen Magnetfeld, Kristallgitter und Stromrichtung sind hier im allgemeinen andere als im ersten Fall.

In beiden Fällen ist die Rotationsachse der jeweiligen Stromebene im Kristall die (111)-Achse, die wir als P_3-Richtung des Gitters bezeichnen wollten, im Gegensatz zu der dazu senkrechten P_1-Richtung (s. Teil I). Bezeichnen wir noch die rotierende Bezugsebene, in der die jeweils betrachteten Stromrichtungen liegen, mit E und das Magnetfeld mit H, so können wir die beiden oben beschriebenen Fälle I und II von Leitfähigkeitsflächen charakterisieren durch die ohne weiteres verständlichen Symbole:

I. Achse: P_3, $H \perp E$ und

II. Achse: P_3, $H \parallel E$.

Analog zu diesen beiden Fällen können wir nun auch andere kristallographisch wichtige Richtungen zu Rotationsachsen machen. Als solche elektrisch wichtigen Richtungen im Kristall hatten wir neben der P_3- noch die $P_1^{\parallel}$- und die $P_1^{\perp}$-Richtung erkannt (vgl. IV, l. c.). Wenn wir jeweils eine dieser Richtungen der Rotation der Bezugsebene zugrunde legen, so erhalten wir nochmals je zwei vollständige Leitfähigkeitsflächen des Kristalls, im ganzen also sechs. Diese sechs Fälle bilden die Grundtypen, zwischen denen sich alle übrigen möglichen Fälle von Leitfähigkeitsflächen bewegen. Das Charakteristische aller Flächen kommt aber schon in den beiden oben aufgeführten Fällen I und II zum Ausdruck, die wir deshalb hier zunächst behandeln wollen.

Fall I. Achse: P_3, $H \perp E$.

Die Bezugsebene E geht durch die Hauptebene der Elementarzelle und rotiert um sie. Das Magnetfeld H steht dabei stets senkrecht zu E und damit auch zur Hauptachse.

Wir legen den Schnitt E zunächst so, daß er in der $P_1^{\parallel} - P_3$-Ebene verläuft (d. i. parallel zu der Spur einer Nebenspaltebene in der Hauptspaltebene des Kristalls, vgl. IV, Fig. 2, l. c.). Dann haben wir zunächst die Leitfähigkeiten einer Kristallserie $P_1^{\parallel} - P_3$ im Transversalfeld zu messen, die wir im 1. Teil dieser Untersuchung bereits im Longitudinalfeld kennengelernt haben.

In Fig. 1 sind die *Widerstände* dieser Kristallserie im Polardiagramm dargestellt (Kurve I) für ein senkrecht zum Strome gerichtetes Magnetfeld von der Stärke $H = 5000$ AW/cm. Diese Feldstärke wird auch für alle weiteren Leitfähigkeitsflächen, die hier zu besprechen sind, zugrunde gelegt. Die Zeichenebene des Diagramms stellt die Bezugsebene dar, die Polarwinkel φ geben die Richtung der Leitfähigkeitsmessung im Gitter an. Dabei gibt $\varphi = 0^0$ die $P_1^{\parallel}$-Richtung, $\varphi = 90^0$ die P_3-Richtung, also die der Hauptachse, wieder, die auch die große Achse aller Widerstandskurven bzw. -flächen bildet. Im Inneren eines jeden Polardiagramms ist zum Vergleich die Kurve 0 der Leitfähigkeitsverteilung *ohne* Magnetfeld angegeben

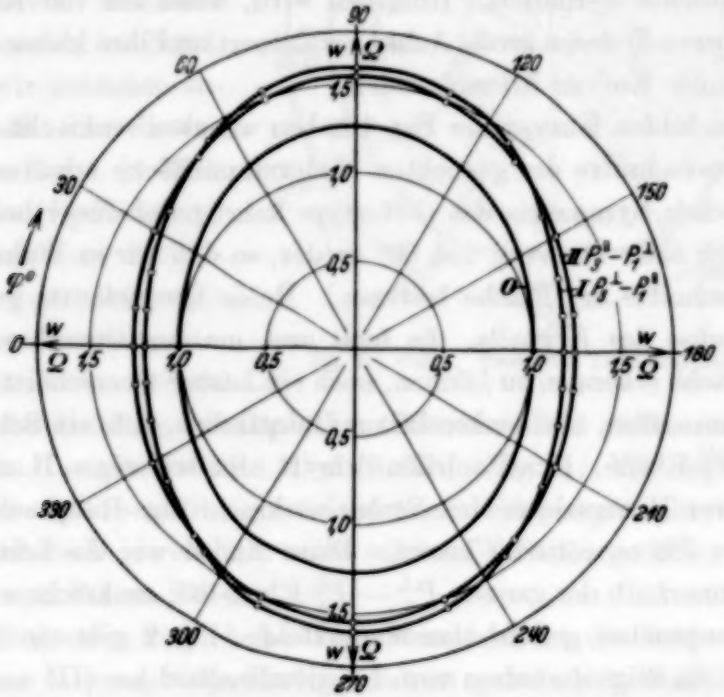


Fig. 1. Fall I, Achsenquerschnitte durch die Leitfähigkeitsfläche; Achse: P_3, $H \perp E$.

(ohne Meßpunkte; beim Bi stets entweder eine Ellipse oder ein Kreis). Man sieht, daß die Kurve I den ellipsenähnlichen Charakter der feldfreien Kurve 0 im wesentlichen beibehalten hat. Die Widerstandswerte selbst sind durch das Magnetfeld in allen Richtungen vergrößert worden.

Die Bezugsebene ging dabei zunächst durch die $P_1^{\parallel}$-Richtung. Bei einer vollen Rotation der Ebene um die P_3-Achse wird diese $P_1^{\parallel}$-Richtung sechsmal erreicht (nach jeweils 60^0 Drehung). Zwischen je zwei $P_1^{\parallel}$-Lagen liegt eine $P_1^{\perp}$-Lage. Eine solche ist z. B. erreicht, wenn wir die Bezugsebene um 30, 90^0 usw. gedreht haben (alle 60^0). Wir wählen jetzt als zweiten Schnitt einen solchen, bei dem die Ebene eine solche $P_1^{\perp}$-Richtung enthält.

Sie ist dann ein $P_1^{\perp} - P_3$-Schnitt durch den Kristall, der ebenfalls bei einer Volldrehung sechsmal vorkommt und z. B. senkrecht stehen kann auf dem vorherigen $P_1^{\parallel} - P_3$-Schnitt (oder unter 30 bzw. 150° dazu liegt). Die Widerstandswerte einer durch diese Ebene definierten Kristallserie $P_1^{\perp} - P_3$ sind in Kurve II der Fig. 1 wiedergegeben, bei einem ebenfalls senkrecht zur Ebene gerichteten Magnetfeld von $H = 5000$ AW/cm. Da in diesem Fall das Feld bei der Magnetisierung der P_3-Richtung parallel zu einer Nebenspaltebene des Kristalls steht, wollen wir diese Kristallserie als $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$-Serie bezeichnen und im Gegensatz dazu die vorhergehende als $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Serie. Beide Serien besitzen, wie die Figur zeigt, im Magnetfeld ein ähnliches Verhalten. Hingegen wird, wenn wir von Kurve I ausgehen, in Kurve II deren große Achse verkleinert und ihre kleine vergrößert, so daß sich die Kurven überschneiden.

Mit den beiden Kurven der Fig. 1 haben wir zwei senkrecht zueinander stehende Querschnitte der gesuchten Widerstandsfläche erhalten. (Wegen der sechsfachen Symmetrie des Gittertyps kehrt jeder dieser beiden Querschnitte nach einer Drehung von 60° wieder, so daß wir in Wahrheit schon sechs Querschnitte der Fläche besitzen.) Beide Querschnitte gehen durch die Hauptachse des Kristalls. Es fehlt uns, um den Charakter der Leitfähigkeitsfläche erkennen zu können, noch ein letzter Querschnitt, senkrecht zu den beiden ersten, also senkrecht zur Hauptachse, d. h. ein Schnitt durch die $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Ebene. Einen solchen Schnitt erhalten wir z. B. dann, wenn wir in unserer Bezugsebene den Strom senkrecht zur Hauptachse richten und nun die Ebene rotieren lassen. Dann finden wir die Leitfähigkeitsverteilung innerhalb der ganzen $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Ebene bei senkrecht zum Strome und zur Hauptachse gerichtetem Magnetfeld. Fig. 2 gibt ein Bild dieses Verhaltens. Es zeigt die schon vom Longitudinalfeld her (III und IV, l. c.) bekannte Sechszähligkeit der Leitfähigkeitsverteilung um die Hauptachse, welche ein Abbild der Gittersymmetrien um diese Achse darstellt. *Ohne* Feld herrscht hier, wie Kurve 0 (Fig. 2) zeigt, Kreissymmetrie; in diesem Falle wäre die Leitfähigkeitsfläche ein Rotationsellipsoid (vgl. Kurve 0 aus Fig. 1). Im transversalen Magnetfeld hingegen ist sie etwas völlig anderes; sie ist bis zum gewissen Grade der Fläche im Longitudinalfeld verwandt.

Die Basis unserer gesuchten Leitfähigkeitsfläche ist nämlich wieder, wie dort, eine sechsfach gewellte Kurve. Senkrecht zu dieser Basis besitzen wir in den Kurven der Fig. 1 eine Reihe von Querschnitten durch den Leitfähigkeitskörper. Offenbar müßten nach Fig. 2 *solche* Querschnitte charakteristisch sein, welche durch einen größten (GG'), und solche, die durch

einen kleinsten Durchmesser (KK') der sechszähligen Kurve verlaufen. Diese Querschnitte besitzen wir nun in den beiden Kurven der Fig. 1. Kurve I ist ein solcher Querschnitt längs eines kleinsten Durchmessers (KK', $P_1^{\parallel}$-Richtung), Kurve II ein Querschnitt längs eines größten Durchmessers (GG', $P_1^{\perp}$-Richtung). Die Widerstandsdifferenz in den kleinen Achsen der Kurven (Fig. 1) entspricht somit gerade dem Unterschied zwischen einem Maximum und einem Minimum des Widerstandes in Fig. 2.

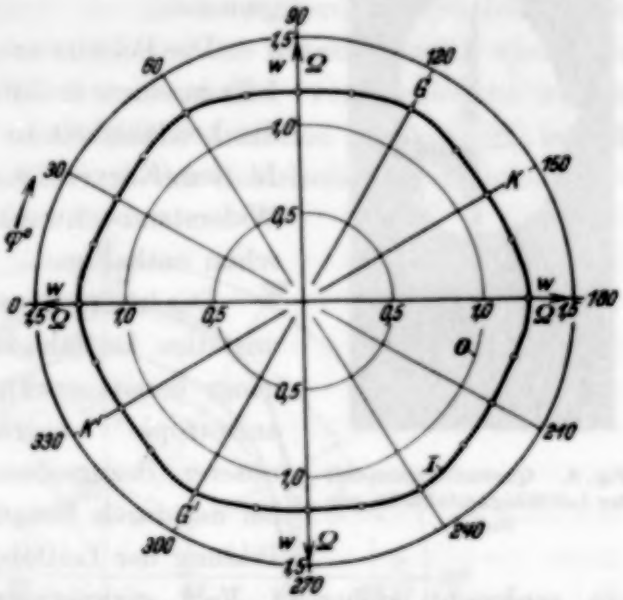


Fig. 2. Fall I. Basis der Leitfähigkeitsfläche.

Wenn wir zunächst annähmen, daß die beiden Kurven der Fig. 1 in ihrer großen Achse (P_3-Richtung) einen gemeinsamen Pol besäßen, und dort nicht, wie sie es in der Tat tun, auseinanderliefen, so würde unser Bild der Leitfähigkeitsfläche im Transversalfeld vollkommen analog sein dem im Longitudinalfeld (vgl. 1. Teil, Fig. 7): Wir hätten einen von Pol zu Pol ovalförmig verlaufenden Körper, welcher längs des Äquators sechsfach gewellt ist; sechs solcher Wellenberge bzw. Längstäler ziehen sich von Pol zu Pol hin.

Im vorliegenden Fall, beim Transversalfeld, ist die Sache nur *etwas* anders. Aber dieser geringe Unterschied ist gerade das Charakteristische und etwas für die Diskussion von elektrischen Leitfähigkeitsflächen an Metallkristallen völlig Neuartiges. Wie die beiden Kurven der Fig. 1 zeigen, laufen nämlich die verschiedenen Querschnitte durch die Längsachsen der Fläche *nicht* in einem Pol zusammen. Vielmehr haben die in den Maximis der Basis (GG'-Richtungen in Fig. 2) beginnenden Querschnittskurven ihren Pol bei kleineren Widerstandswerten (Kurve II, Fig. 1), als die in den Minimis (KK') der Basis beginnenden (Kurve I, Fig. 1). Wenn wir — in der eingangs beschriebenen Weise — unsere Bezugsebene um die Hauptachse rotieren lassen und dabei fortlaufend die Leitfähigkeiten verfolgen, so finden wir, daß die Leitfähigkeit längs der Hauptachse selbst mit einer sechsfachen Periode „pulsiert". Der Leitfähigkeitswert schrumpft also in dieser Richtung bei bestimmten Stellungen der Bezugsebene zusammen und

wächst bei anderen wieder an. In Fig. 3 sind an einem Querschnittsmodell die wesentlichen Erscheinungen erkennbar. Man sieht, daß die im Minimum der Basis beginnende Querschnittsfläche einen höher gelegenen Pol hat als die im Maximum beginnende.

Fig. 3. Querschnittsmodell der Leitfähigkeitsfläche von Fall I.

Die Polschwankung selbst erfolgt dabei ebenfalls in einem sechsfachen Rhythmus, ähnlich wie die Leitfähigkeit in der $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$-Ebene (Fig. 2). In den Kurven 13 und 15 von Teil II ist diese Widerstandsschwankung der Polachse im Prinzip schon enthalten.

Der innere Grund für dieses in einer Richtung unstetige Leitfähigkeitsgebilde liegt in dem eingangs bereits erwähnten Auftreten einer „Eigenanisotropie" begründet. Die Rotationsachse unserer Bezugsebene E, die P_3-Richtung, wird bei der durch Rotation von E vor sich gehenden Bildung der Leitfähigkeitsfläche zwar stets durch ein senkrecht stehendes Feld magnetisiert, aber unter *verschiedenen* Azimuten. Durch diese Variation des Azimuts werden die Elektronenbahnen vom Magnetfeld in Ebenen bewegt, deren Neigung gegen die Netzebenen des Gitters ebenfalls variiert, und diesem schwankenden Einfluß des Magnetfeldes entspricht auch eine Schwankung in der Leitfähigkeit der Gitterrichtung: die Eigenanisotropie.

So finden wir als eine Folge der transversalen — ganz allgemein: nicht parallelen — Magnetisierung auf Grund der Eigenanisotropien nicht nur eine unendliche Vielzahl von Leitfähigkeitsflächen, gegenüber der *einen*, die der feldfreie Kristall oder auch das Longitudinalfeld noch liefern, sondern wir haben darüber hinaus, ebenfalls bedingt durch die Eigenanisotropie, diese Leitfähigkeitsflächen als Gebilde mit Unstetigkeiten vor uns, die man eigentlich gar nicht als *eine* Fläche schlechthin bezeichnen kann, weil in ihnen noch Radiivektoren vorkommen, deren Widerstandswerte nicht eindeutig durch die Fläche definiert sind, sondern die noch eine unendliche Wertefolge einzunehmen vermögen.

Fall II. Achse: P_3, $H \parallel E$.

Bei der Behandlung des zweiten Falles können wir uns sehr kurz fassen. Wir wählen wieder die gleiche Bezugsebene und Rotationsachse wie im Fall I. Nur legen wir jetzt nicht mehr das senkrecht zum Strom stehende Magnetfeld auch senkrecht zur Bezugsebene, sondern verlegen es *in* diese Ebene

selbst hinein ($H \parallel E$). Bei den Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Richtungen von E kommt also das Magnetfeld der Stromrichtung immer mit einer Phasenverschiebung von 90^0 nach.

Es ist auch bei dieser experimentellen Anordnung schon jetzt ersichtlich, daß unsere neue Widerstandsfläche das gleiche pulsierende Verhalten zeigen wird wie die im Fall I. Denn es wird ja bei der Rotation von E wieder die P_3-Richtung des Kristalls, die Rotationsachse, vom senkrecht zu ihr stehenden Magnetfeld unter verschiedenen Azimuten magnetisiert, so daß die hierdurch bedingte Eigenanisotropie der elektrischen Leitfähigkeit Ver-

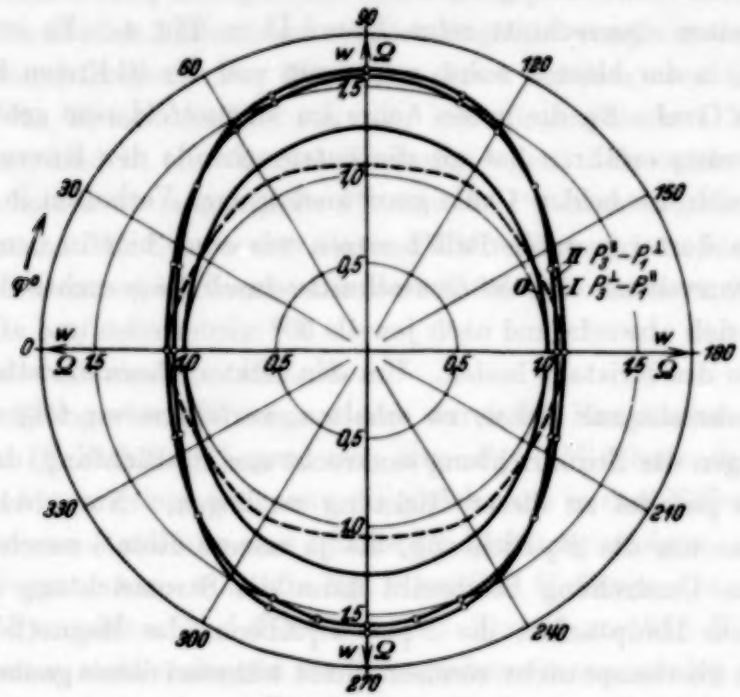


Fig. 4. Fall II, Achsenquerschnitte durch die Leitfähigkeitsfläche: Achse: P_3, $H \parallel E$.

anlassung gibt zu dem sonderbaren Anschwellen und Wiederzusammensinken beim Entstehungsprozeß des Widerstandskörpers längs seiner Polachse. Dieses Verhalten kommt in dem Polardiagramm der Fig. 4 deutlich zum Ausdruck. Es ist die Stromrichtung wieder durch den Polarwinkel dargestellt, das Magnetfeld hingegen liegt jetzt *in* der Zeichenebene, bei $\varphi + 90^0$ oder $\varphi - 90^0$.

Wir legen zunächst wieder einen Schnitt längs der $P_1^{\parallel}$-Richtung durch die Drehachse. Dieser Schnitt stellt dann eine $P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Ebene im Kristallgitter dar, aber mit anderer Magnetisierungsrichtung als im Fall I! Wir haben eine solche Kristallserie (Übergangsserie $P_3^{\parallel} \rightarrow P_2^{\parallel}$) bereits in

Teil I kennengelernt[1]) und brauchen lediglich die dort gewonnenen Werte bei senkrechter, *in* der Ebene gelegener Magnetisierung von $H = 5000$ AW/cm in unser Diagramm einzutragen. Dadurch erhalten wir die Kurve I der Fig. 4; sie ist ein Oval mit seiner großen Achse parallel zur kristallographischen Hauptachse.

Jetzt drehen wir unsere Bezugsebene um 90° (oder auch nur um 30°, da sich alles mit einer 60°-Periode wiederholt), verlegen sie also in eine $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$ Lage. Wir gewinnen so einen zweiten Querschnitt durch die gesuchte Widerstandsfläche, und können seine Leitfähigkeitswerte durch Messungen an einer Übergangsserie von $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$-Kristallen ermitteln. Diesen zweiten Querschnitt zeigt Kurve II in Fig. 4. Es ist ein flachgedrücktes, in der kleinen Achse nur wenig von der feldfreien Kurve 0 abweichendes Oval. Da die große Achse im Magnetfeld eine größere Widerstandsänderung erfahren hat als die entsprechende der Kurve I, so überschneiden sich die beiden Ovale ganz analog dem Verhalten in Fig. 1.

So wie dort im ersten Fall besitzen wir auch hier in den beiden gefundenen Kurven schon sechs Querschnitte durch die gesuchte Widerstandsfläche, die sich abwechselnd nach jeweils 30° wiederholen und alle durch die Hauptachse des Kristalls laufen. Um den letzten charakteristischen Querschnitt, senkrecht zur Achse, zu erhalten, verfahren wir folgendermaßen:

Wir legen die Stromrichtung senkrecht zur P_3-Richtung, dann hat das Magnetfeld parallel zu dieser Richtung zu liegen. Nun drehen wir die Bezugsebene um die P_3-Richtung, die ja unsere Rotationsachse ist. Bei einer vollen Umdrehung beschreibt dann die Stromrichtung eine Ebene senkrecht zur Hauptachse, die $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$ Ebene, das Magnetfeld hingegen bewegt sich überhaupt nicht, sondern bleibt während dieses ganzen Prozesses in der Hauptachse, senkrecht zur $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$ Ebene stehen.

Obwohl das Magnetfeld hier seine Stellung zum Gitter unverändert beibehält, ist doch die Leitfähigkeitsverteilung in der senkrecht dazu gelegten Ebene nicht mehr kreissymmetrisch. Sie zeigt vielmehr die gleiche sechsfache Symmetrie wie Kurve I in Fig. 2; lediglich die Größe der Schwankung ist eine andere geworden. Sie ist für $H = 5000$ AW/cm gegeben durch die Differenz der beiden kleinen Achsen der Ovale in Fig. 4 (gestrichelte Kurve). Auch das Querschnittsmodell dieses Falles II ist dem des Falles I vollkommen analog.

Dieser neue Fall, in dem sowohl die Richtungen Feld—Kristallgitter wie auch Feld—Strom konstant bleiben und der bisher noch nicht auf-

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933.

getreten war, ist schon in den rein modellmäßigen Vorstellungen über das Leitfähigkeitsverhalten von Metallkristallen in Magnetfeldern, die wir an den Anfang dieser Arbeit über Leitfähigkeitsflächen stellten (IV, l. c.), mitbestimmt. Denn infolge des Energiespektrums der Leitungselektronen in einem Metallkristallgitter und auf Grund des dadurch bedingten, mit *jeder* neuen Kristallrichtung variierenden Einflusses des Magnetfeldes auf die elektrische Leitfähigkeit, muß auch in unserem Fall, bei der von $P_1^{\perp}$- zu $P_1^{\parallel}$-Richtung wechselnden Widerstandsmessung, die feldfreie Kreissymmetrie einer Sechszähligkeit im Felde Platz machen.

Die Rotation einer Bezugsebene um die Hauptachse des Kristallgitters liefert uns also in allen Fällen transversaler Magnetisierung verwandte Typen von Widerstandsflächen. Der Charakter dieser Flächen aber ändert sich, sowie wir die Rotationsachse aus der kristallographischen Hauptachse herausnehmen und in eine andere Richtung legen. Als solche wichtigen Richtungen hatten wir eingangs die $P_1^{\parallel}$- und die $P_1^{\perp}$-Richtung als Rotationsachsen erkannt. Mit dem ersten dieser Fälle wollen wir uns hier noch beschäftigen und zum Schluß auf seine Verwandtschaft mit dem zweiten hinweisen.

Fall III. Achse: $P_1^{\parallel}$, $H \perp E$.

Unsere Bezugsebene E möge wieder durch die Hauptachse gehen und parallel zur $P_1^{\parallel}$-Richtung liegen, also eine $P_3 - P_1^{\parallel}$-Ebene des Kristalls sein. Diese Ausgangslage ist genau die gleiche wie in den Fällen I und II. Die Rotation von E soll nun aber um die $P_1^{\parallel}$-Richtung erfolgen. (Als Modell für diesen Vorgang kann z. B. die Fig. 6 aus Teil II dienen, l. c., wenn man die hintere Pyramide $a'\,b'\,c'\,d'$ betrachtet.) Das Magnetfeld H wollen wir bei der Rotation stets senkrecht zur Bezugsebene lassen, analog zum Fall I.

Wir haben dann als ersten Querschnitt unserer Leitfähigkeitsfläche die $P_3 - P_1^{\parallel}$-Ebene bei senkrecht zu ihr gerichtetem Magnetfeld zu untersuchen, also (vgl. oben) den $P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Fall. Die Leitfähigkeitsverteilung in dieser Ebene für $H = 5000$ AW/cm zeigt Kurve I der Fig. 5. Es ist ein Querschnitt, der auch im Fall I schon eine Rolle spielte.

Einen weiteren Schnitt finden wir folgendermaßen: Wir legen in der Ausgangsstellung ($P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$) der Bezugsebene den Strom in die P_3-Richtung, also senkrecht zur Drehachse. Lassen wir jetzt die Ebene um die $P_1^{\parallel}$-Achse rotieren, so liegt die Stromrichtung nach 90° Drehung in der $P_1^{\perp}$-Lage. Sie beschreibt also bei einer vollen Drehung die $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$-Ebene. Da bei der Rotation das Magnetfeld ständig senkrecht zur Bezugsebene steht, haben wir lediglich für die festgelegte Stromrichtung fortlaufend die Leitfähigkeit zu verfolgen und erhalten so einen neuen Querschnitt durch die Widerstands-

fläche, nämlich den der $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$-Ebene. Er ist in Kurve II der Fig. 5 dargestellt.

Beide Querschnitte stehen senkrecht aufeinander und ihre Schnittlinie ist die Hauptachse des Kristalls, die große Achse der Kurven. Wir sehen bereits an Fig. 5, daß dieser Typ von Leitfähigkeitsflächen einen definierten

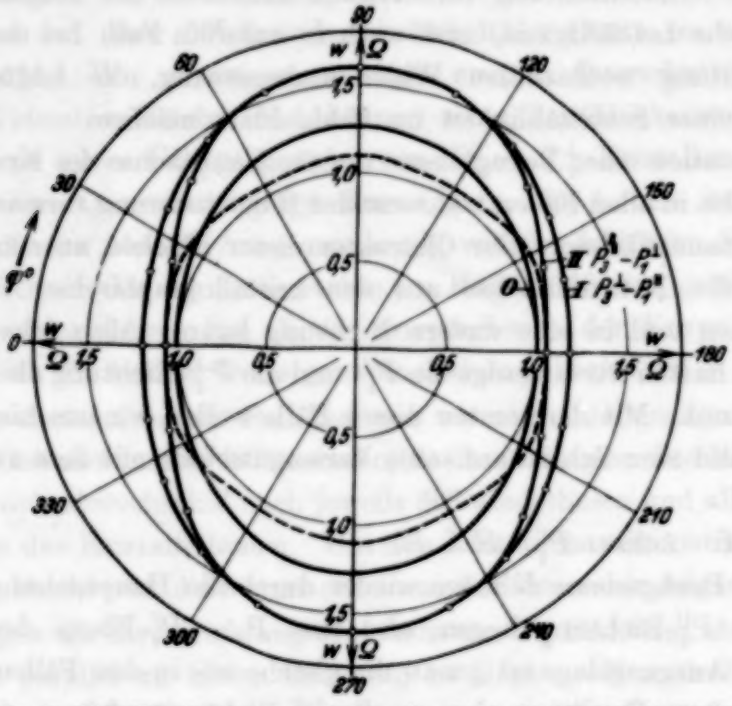


Fig. 5. Fall III, Achsenquerschnitte durch die Leitfähigkeitsfläche, Achse: $P_1^{\parallel}$, $H \perp E$.

Pol auf der P_3-Achse besitzen wird, denn die beiden Querschnitte gehen durch den gleichen Punkt der Polachse. Indessen kommt das unstetige Verhalten der Fläche, das nun einmal ihr Charakteristikum im Magnetfeld ist, hier an einer anderen Stelle und in anderer Weise zum Ausdruck.

Wir haben noch den dritten Querschnitt zu untersuchen. Er liegt senkrecht zur Hauptachse und das Magnetfeld parallel zu ihr. Wir kennen diesen Querschnitt schon von der Leitfähigkeitsfläche des Falles II her (Fig. 4), in der er die sechsfach symmetrische Basis bildete. Hier kommt er jetzt in der gleichen Form vor. Er ist in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet. Wir sehen an ihm folgendes:

Querschnitt II — den man sich räumlich um 90° um seine große Achse aus der Zeichenebene herausgeklappt denken muß — steht senkrecht auf der sechszähligen Basis und geht durch zwei Minima derselben: seine kleine Achse ist gleich dem Minimalwiderstande der Basisfläche. Querschnitt I

hingegen steht zwar auch senkrecht über der Basis, und zwar längs eines ihrer *Maximal*durchmesser; sein Widerstandswert in der Schnittgeraden mit der Basis ist aber ein anderer als derjenige der Basis selbst (die Basis hat $w = 1{,}10$ Ohm, der Querschnitt $w = 1{,}19$ Ohm). Längs dieser Schnittgeraden, die ja die Rotationsachse, die $P_1^{\parallel}$-Richtung, ist, verläuft also die Fläche unstetig. Wir können dieses Verhalten am besten wieder an einem Querschnittsmodell verfolgen (Fig. 6).

Denken wir uns zunächst wieder die Unstetigkeit fort, so haben wir das Bild der Fläche für ein Longitudinalfeld: ein Ovoid, dem sechs von Pol zu Pol verlaufende Längsrippen aufgesetzt sind. Die Unstetigkeit hingegen modifiziert das Bild dieser Fläche bei der Rotation der Bezugsebene in folgender Weise:

Lassen wir die Bezugsebene anfangs in der Basis liegen und sich dann um die $P_1^{\parallel}$-Richtung drehen, so gehen nach 90^0 Drehung sämtliche Peripheriepunkte der Basis über in entsprechende Peripheriepunkte des Querschnittes I. An allen Stellen der Basis verläuft dieser Übergangsprozeß ganz normal, lediglich an den Endpunkten der Drehachse selbst passiert etwas Ungewöhnliches. Während des Drehprozesses nämlich rücken diese beiden Achsenpunkte auseinander, bis sie nach 90^0 Drehung ihren größten Abstand erreicht haben. Drehen wir weiter, über die 90^0 hinaus, so nähern sich die Punkte wieder einander und liegen nach 180^0 wie zu Beginn genau auf der Peripherie der Basis.

Diese Pulsation beim Entstehen der Widerstandsfläche längs einer $P_1^{\parallel}$-Achse ist nichts anderes als die elektrische Eigenanisotropie der $P_1^{\parallel}$-Achse im Magnetfeld. Denn bei der Rotation der Bezugsebene wird ja die Rotationsachse unter verschiedenen Azimuten magnetisiert. In wie komplizierter Form die Amplitude dieser Pulsation als Funktion des Feldazimuts gegen den Strom verlaufen kann, ist in Teil II, Fig. 10 (l. c.) gezeigt worden. Sie ist vor allem nicht nur in ihrem Betrage, sondern auch in der Form in hohem Maße feldabhängig. Bei einem vollen Zyklus (360^0) pulsiert diese Achse mit der Frequenz 2 zwischen Maximum und Minimum, während die P_3-Achse der Fälle I und II mit der Frequenz 3 pulsierte.

Wir haben also in dieser neuen Leitfähigkeitsfläche ein Gebilde vor uns, das zwar in völlig neuartiger und vom ersten Typus abweichender Form, aber doch unter den gleichen Gesichtspunkten entsteht wie der erste Typus. Zwar treten hier keine Polschwankungen mehr auf wie dort, sondern die Pole bleiben fest, dafür aber schwankt ein Maximaldurchmesser des Äquators in prinzipiell gleicher Weise und gibt so seinerseits der Leitfähigkeitsfläche die für das Transversalfeld maßgebliche, unstetige Struktur.

Fall IV. Achse: $P_1^{\parallel}$, $H \parallel E$.

Dieser Fall ist dem vorhergehenden sehr verwandt. Er läßt sich leicht ableiten, wenn man die Bezugsebene E wieder um die $P_1^{\parallel}$-Achse rotieren läßt, das Magnetfeld nun aber nicht mehr senkrecht zu E, sondern parallel zu E und dabei jeweils senkrecht zum Strome J orientiert.

Die zu bestimmenden Querschnitte sind:

1. Querschnitt: $P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$,
2. Querschnitt: $P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$,

Basis: wie im Fall I.

Wir geben hier nur das Resultat, das Querschnittsmodell in Fig. 7, wieder.

Schnitt I und II stehen senkrecht auf der Basis und beide senkrecht aufeinander, und zwar steht II über einem größten, I über einem kleinsten

Fig. 6. Querschnittsmodell der Leitfähigkeitsfläche von Fall III.

Fig. 7. Querschnittsmodell der Leitfähigkeitsfläche von Fall IV.

Basisdurchmesser. An den Enden des größten Durchmessers fallen die Schnittpunkte von Basis und Kurve II zusammen. An dem anderen Durchmesser ist Entsprechendes nicht der Fall. Vielmehr ist die kleine Achse der Kurve I erheblich kleiner als der kleinste Durchmesser der Basis. D. h. aber nichts anderes, als daß auch diese Leitfähigkeitsfläche IV längs der $P_1^{\parallel}$-Richtung eine Unstetigkeit besitzt.

Wenn die Bezugsebene um die $P_1^{\parallel}$-Richtung rotiert — und etwa aus der Basislage heraus mit ihrer Bewegung beginnen möge —, so rücken beim Aufrichten der Ebene in die P_3-Richtung die Schnittpunkte der Leitfähigkeitskurve mit der Drehachse mehr und mehr zusammen, bis sie bei Senk-

rechtstellung der Bezugsebene auf der Basis ihren Minimalabstand erreicht haben. Erfolgt die Drehung noch weiter, so rücken die Punkte wieder weiter auseinander.

Während also im vorhergehenden Fall die Pulsation beim Entstehen der Leitfähigkeitsfläche in dem Sinne erfolgte, daß bei der Drehung der Bezugsebene der *größte* Durchmesser der Basis noch *über*schritten wurde, wird jetzt ihr *kleinster* Durchmesser *unter*schritten. Diese Schwankung hat

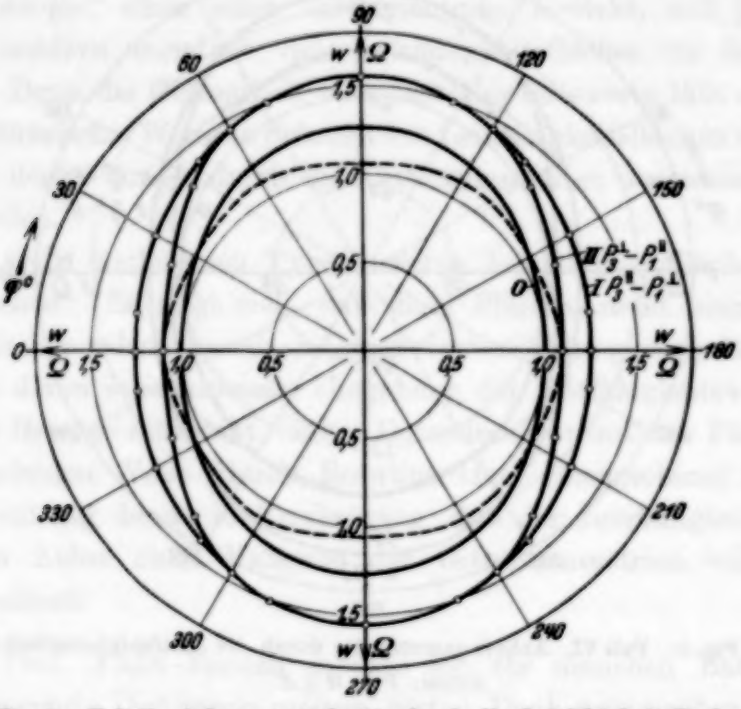


Fig. 8. Fall V, Achsenquerschnitte durch die Leitfähigkeitsfläche; Achse: $P_1^{\perp}$, $H \perp E$.

also den Erfolg, daß die Widerstandsunterschiede, welche die Basis wegen ihrer sechsfachen Symmetrie ohnehin schon besitzt, noch vergrößert werden.

Fall V und VI:

V. Achse: $P_1^{\perp}$, $H \perp E$. VI. Achse: $P_1^{\perp}$, $H \parallel E$.

Die Fälle V und VI sollen hier nicht mehr diskutiert werden, sondern nur ihre Ergebnisse an Hand der Querschnitte in den Figg. 8 und 9 gezeigt werden.

Rotiert die Bezugsebene um die $P_1^{\perp}$-Achse, so tritt eine analoge Pulsationserscheinung auf wie bei der $P_1^{\parallel}$-Achse, aber mit entgegengesetztem Erfolg: durch die Pulsationen werden hier die Widerstands*unterschiede* der Basis nicht mehr vergrößert, sondern verkleinert. So wird im Fall V der *Minimal*durchmesser der Basis durch die Pulsation *vergrößert*, und zwar,

wie die Fig. 8, Kurve I zeigt, so stark, daß er sogar deren Maximaldurchmesser erheblich übertrifft.

Umgekehrt wird im Fall VI (Fig. 9, Kurve II) der *Maximal*durchmesser der Basis so stark *verkleinert*, daß er beträchtlich geringer wird als der zugehörige Minimaldurchmesser.

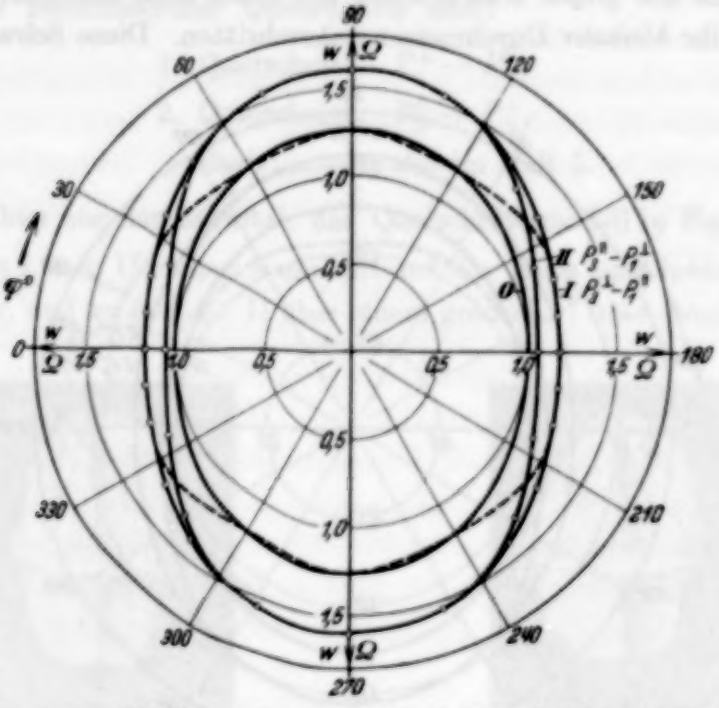


Fig. 9. Fall VI, Achsenquerschnitte durch die Leitfähigkeitsfläche; Achse: $P_1^{\perp}$, $H \parallel E$.

Die zu bestimmenden Querschnitte sind:

im Fall V:	1. Querschnitt:	$P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$,
	2. Querschnitt:	$P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$,
	Basis:	wie im Fall II;
im Fall VI:	1. Querschnitt:	$P_3^{\parallel} - P_1^{\perp}$,
	2. Querschnitt:	$P_3^{\perp} - P_1^{\parallel}$,
	Basis:	wie im Fall I.

Die „Pulsation" beim Entstehen des Leitfähigkeitskörpers geschieht in diesen Fällen in der $P_1^{\perp}$-Richtung. Die Gesetze, nach denen diese Erscheinung als Funktion des Magnetfeld*azimuts* als auch der Magnetfeld*stärke* vor sich geht, sind bereits in Teil II (l. c., Fig. 7) entwickelt worden: sie erfolgt in einem Rhythmus, der den Symmetrien des Kristallgitters genau entspricht.

IV. Zusammenfassung (2. Teil).

1. Im Magnetfeld ist die Definition einer elektrischen Leitfähigkeitsfläche schlechthin nicht mehr sinnvoll, weil das Feld jeder Gitterrichtung nicht nur einen, sondern zweifach unendlich viele Leitfähigkeitswerte zuordnet, je nach dem Neigungswinkel und Azimut, unter dem es gegen bzw. um diese Richtung steht.

2. Das Ergebnis eines solchen Magnetisierungsprozesses, die elektrische „Eigenanisotropie" einer jeden Gitterrichtung, bewirkt, daß jetzt nicht mehr *eine*, sondern unendlich viele Leitfähigkeitsflächen für den Kristall existieren. Denn die Gesamtheit aller Leitfähigkeitswerte läßt sich in verschieden willkürlicher Weise zu Scharen von Leitfähigkeitsflächen zusammenfassen, von denen einige, durch die Gittersymmetrien ausgezeichnete, abgeleitet werden.

3. Die sechs wichtigsten Typen solcher Leitfähigkeitsflächen werden hier besprochen. Es zeigt sich, daß diese Flächen nicht einheitlich geschlossen sind, sondern jeweils in einer Gitterrichtung irreguläre Punkte besitzen, in deren *infinitesimaler* Umgebung der Leitfähigkeitswert bereits um *endliche* Beträge schwankt. Beim Entstehungsprozeß der Fläche in der oben angegebenen Weise (durch Rotation einer Bezugsebene) tritt dann diese Schwankung derart in Erscheinung, daß der Leitfähigkeitswert der betreffenden Achse nach Maßgabe der Gittersymmetrien während der Rotation pulsiert.

Herrn Prof. Fues-Breslau möchte ich für manchen Rat und für manche anregende Diskussion meinen besten Dank aussprechen.

Berlin, im Januar 1935.

Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung.

Von **R. Seeliger** und **K. Sommermeyer** in Greifswald.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1935.)

Für die Richtungsverteilung der von einer Metallfläche bei Beschießung mit Kanalstrahlen abgeschleuderten Teilchen ergibt sich das Knudsensche Kosinusgesetz.

Über die Kathodenzerstäubung sind im Laufe der Zeit nicht nur eine Unmenge experimenteller Untersuchungen, sondern auch eine ganze Reihe mehr oder minder ausgearbeitete theoretische Spekulationen angestellt worden. Auf eine Kritik der einschlägigen Arbeiten im einzelnen nochmals einzugehen, ist hier nicht der Ort; es genügt darauf hinzuweisen, daß man über die Elementarvorgänge, die bei der Kathodenzerstäubung beteiligt sind, auch heute immer noch sehr wenig wirklich Sicheres weiß. Am deutlichsten kommt dies zum Ausdruck darin, daß die bisher entwickelten theoretischen Vorstellungen sich in kontinuierlicher Reihe einordnen lassen zwischen zwei Auffassungen extremer Art: Auf der einen Seite steht die — vor allem von v. Hippel[1]) ausgearbeitete — „Verdampfungstheorie", die in der Kathodenzerstäubung einen thermischen Verdampfungsvorgang des Kathodenmetalls sieht, bewirkt durch eine lokale hohe Erhitzung durch jedes auftreffende Ion. Auf der anderen Seite ist zu nennen die — vor allem von Langmuir[2]) vertretene — „Impulstheorie", die im wesentlichen eine Übertragung mechanischer Bewegungsgröße von den einfallenden Ionen auf die abgeschleuderten Metallatome für die Kathodenzerstäubung verantwortlich macht. Jede dieser Theorien und ebenso die vielerlei aus ihnen abgeleiteten Mischtheorien haben manches Plausible und sind auch geeignet, jeweils gewisse experimentelle Befunde verständlich zu machen. Aber keine von ihnen hat sich bisher, und dies aus begreiflichen Gründen, wirklich zwangsläufig und überzeugend bis zu quantitativ soweit gesicherten Endergebnissen durchführen lassen, daß sie an dem zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial entscheidend könnte erprobt werden[3]).

Bei dieser Lage der Dinge scheinen uns zwei Fragestellungen von grundsätzlicher Bedeutung sein zu können. Die eine hat Gehrts, allerdings in zu spezieller Formulierung (nämlich im Zusammenhang mit der „Zerstäubungsspannung"), bereits angeschnitten. Worum es sich dabei handelt, ist, ob und

[1]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**, 672, 1926; **81**, 1043, 1926; E. Blechschmidt u. A. v. Hippel, ebenda **86**, 1006, 1928. — [2]) K. H. Kingdon u I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 148, 1923. — [3]) Vgl. z. B. A. Gehrts, ZS. f. techn. Phys. **14**, 145, 1933.

wie allgemein bei einem Wandstoß die kinetische und die potentielle Energie des aufprallenden Ions sich an den durch den Stoß verursachten Vorgängen (Emission von Sekundärelektronen, Zerstäubung, Wärmeerzeugung usw.) beteiligen, d. h. ob man, wie man dies für Stöße zweiter Art gewöhnt ist, die einzelnen Energiearten als gleichwertig und in einander überführbar betrachten darf. Bei der anderen Fragestellung handelt es sich um die Richtungsverteilung der abgeschleuderten Metallatome; Versuche darüber liegen unseres Wissens überhaupt noch nicht vor, wenn man von gelegentlichen Feststellungen über Schattenwirkungen u. dgl. absieht, mit denen kaum etwas anzufangen ist. Bedingung für brauchbare Versuchsergebnisse ist eine Beschießung der zu zerstäubenden Oberfläche mit gerichteten Ionenstrahlen, eine Auffangung des Zerstäubungsniederschlags ungestört von ablenkenden Zusammenstößen mit Gasatomen und vor allem die Benutzung einer wirklich „glatten", und zwar molekular glatten Oberfläche. Daraus ergeben sich von selbst die Gesichtspunkte für die zu wählende Versuchsanordnung: Beschießung mit einem gerichteten Kanalstrahlenbündel, Auffangen des Niederschlags in einer gegen die mittlere freie Weglänge kleinen Entfernung von der zerstäubenden Oberfläche und Benutzung einer flüssigen Oberfläche. In Betracht kommt als Oberflächenmaterial natürlich nur ein Metall mit sehr kleinem Dampfdruck, wozu sich in erster Linie Gallium eignet, dessen Schmelzpunkt bekanntlich sehr weit unter dem Siedepunkt liegt. Die Anordnung ist in der Fig. 1 schematisch gezeichnet. K ist die Kathode des Entladungsrohres (Kanallänge etwa 15 mm, Kanalweite etwa 2 mm), O die zerstäubende Oberfläche, A die aus Glimmerfolie in noch zu beschreibender Form gebogene Auffangefläche in etwa 1 cm Abstand von der Auftreffstelle der Kanalstrahlen. Die übliche Durchströmungsmethode nach Wien sorgte für konstante Verhältnisse im Zerstäubungsraum, als Gas diente (seiner großen zerstäubenden Wirkung wegen und, um chemische Nebeneffekte zu vermeiden) reines Argon. Die Entladespannung war bei einer Dunkelraumlänge von mehr als 5 cm 5000 bis 10000 Volt und wurde hergestellt mit Transformator und Glühventil, die erforderlichen Zerstäubungszeiten waren $^1/_2$ bis 2 Stunden.

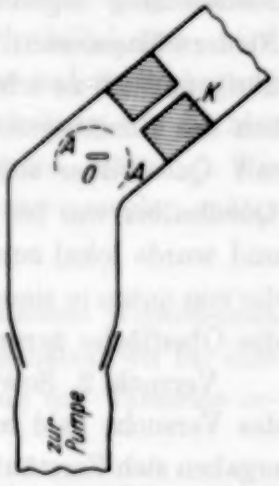


Fig. 1. Versuchsanordnung, schematisch.

Versuch 1. Flüssiges Gallium gibt auf einer kreisförmig um die Zerstäubungsstelle als Zentrum gebogenen Folie einen Niederschlag in einem

um die Normale auf der zerstäubenden Oberfläche liegenden Kegel unabhängig von dem Einfallswinkel ($\leqq 45^0$) der Kanalstrahlen. Die Intensität nimmt nach außen hin erst langsam, dann rasch ab, so daß auf der Folie ein scheinbar ziemlich scharf begrenzter Fleck entsteht. Es legt dies bereits die Deutung nahe, daß die Zerstäubung nach dem Knudsenschen Kosinusgesetz erfolgt. (Dieses Gesetz sagt aus, daß die Zahl der in einem elementaren Raumwinkel $d\omega$, dessen Achse mit der Flächennormalen den Winkel ϑ bildet, von einem Flächenelement $d\sigma$ emittierten Teilchen proportional mit $d\sigma \cdot d\omega \cdot \cos\vartheta$ ist.) Wenn man nicht durch Tiefkühlung dafür sorgt, daß alle auf die Niederschlagsfläche auftreffenden Teilchen festgehalten werden und sich daran erinnert, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit an niederschlagsfreien Flächen klein ist und stark anwächst, erst wenn bereits der Niederschlag begonnen hat sich aufzubauen, kommt man qualitativ zu Niederschlagsbildern von genau der geschilderten Art. Es sind solche Bilder übrigens auch zu erhalten durch thermische Verdampfung, für die bekanntlich das Kosinusgesetz gilt. Wir haben zur Kontrolle Verdampfungsbilder mit Quecksilber aufgenommen und haben dies bestätigt gefunden. Das Quecksilber war bis zur Hälfte in eine hochevakuierte Glaskugel eingefüllt und wurde lokal zum Verdampfen gebracht durch eine kleine Heizspirale, die von unten in einem geschlossenen dünnwandigen Glasrohr bis dicht unter die Oberfläche herangebracht wurde.

Versuch 2. Sowohl mit polierten Silberflächen — die natürlich während des Versuchs bald mattiert rauh wurden — wie mit rauhen Silberflächen ergaben sich Zerstäubungsbilder, die kein merklich anderes Aussehen hatten wie die mit Gallium erhaltenen. Dies erlaubte, nun weiterhin an Stelle von flüssigem Gallium, das sich seiner bekannten großen Oberflächenspannung wegen nicht zur Herstellung kleiner, beliebig geformter Oberflächenelemente eignet, festes Silber zu verwenden und nun den folgenden unseres Erachtens entscheidenden Versuch anzustellen.

Fig. 2. Prüfung des Kosinusgesetzes.

Versuch 3. Die zerstäubende Oberfläche bildet einen Teil der zu einem Kreis gebogenen Niederschlagsfläche, wie dies in der Fig. 2 skizziert ist. Wenn das Kosinusgesetz gilt, ist zu erwarten, daß der Niederschlag sich mit konstanter Dichte über den ganzen Folienumfang ausbreitet, wie dies bereits Knudsen gezeigt und als bestes Kriterium für die Gültigkeit seines Gesetzes angegeben hat. Zerstäubungsversuche bestätigten diese Erwartung nun durchaus aus der gleichmäßigen Verteilung des Niederschlags über die ganze Peripherie.

Zusammenfassend folgern wir aus unseren Versuchen, daß auch für die Kathodenzerstäubung das Kosinusgesetz mindestens recht angenähert gilt. Da Schmelzperlen[1]), die auf eine bis zur Verdampfung der zerstäubenden Fläche führende makroskopische Erhitzung hindeuten würden, nicht zu bemerken waren, glauben wir nun weiter schließen zu können, daß der Vorgang der Kathodenzerstäubung in der Tat als lokale Verdampfung zu deuten ist oder vorsichtiger gesagt, sich hinsichtlich der Richtungsverteilung der abgeschleuderten Atome doch ganz so verhält. Es wäre wenigstens schwer, zu verstehen, daß bei einer mechanischen Impulsübertragung (wie sie die eingangs erwähnte Impulstheorie annimmt) keinerlei Kopplung zwischen der Richtung der einfallenden Ionen und der abfliegenden Metallatome bestehen sollte — wobei allerdings zu bedenken ist, daß unsere Befunde zunächst nur für sehr schnelle Ionen gelten. Eine Fortsetzung unserer Versuche in Richtung möglichst kleiner Ionengeschwindigkeiten wird deshalb notwendig und besonders interessant sein; eine andere Ergänzung wird eine genauere Untersuchung der Niederschlagsverteilung wie die hier nur in erster Näherung vorgenommene zum Ziel haben müssen. Wir hoffen hierüber und über einige andere Zerstäubungsversuche später berichten zu können.

Der Akademikerhilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung haben wir für ihre Unterstützungen zu danken, die uns die Durchführung der Versuche ermöglicht haben.

Greifswald, Seminar für Theoretische Physik.

[1]) Vgl. Th. Baum, ZS. f. Phys. **40**, 686, 1927.

Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten.

Von **Max Planck** in Berlin.

(Eingegangen am 15. Januar 1935.)

In dieser Zeitschrift[1]) hat Kurt Sitte eine interessante und sorgfältig durchgeführte Messungsreihe über die Diffusion von Flüssigkeiten mitgeteilt. In einem theoretischen Teil bespricht er auch die von P. Henderson und die von mir für die Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten entwickelte Theorie und kommt zu dem Ergebnis, daß keine von ihnen einen Anspruch auf Richtigkeit erheben dürfe, denn auch die meinige weise innere Widersprüche auf[2]). Deshalb entwirft er eine neue Theorie der Elektrizitätserregung und gelangt durch sie zu einer Formel[3]) für die Potentialdifferenz, die sowohl von der Hendersonschen als auch von der meinigen abweicht, und die er für die Praxis als die angemessenste empfiehlt[4]).

Da ich hinsichtlich der Theorie anderer Meinung bin als Sitte, so liegt mir daran, meinen Standpunkt kurz zu begründen. Der Meinungsunterschied nimmt seinen Ausgang von der sogenannten Poissonschen Gleichung für den Zusammenhang des Potentials mit der freien elektrischen Ladung. Wenn φ das Potential, ε die Dielektrizitätskonstante der Lösung, e das elektrische Elementarquantum, $c', c'', \ldots$ bzw. $\bar{c}', \bar{c}'', \ldots$ die Konzentrationen der als einwertig angenommenen Kationen bzw. Anionen bedeuten, so lautet die Poissonsche Gleichung bei Benutzung des elektromagnetischen Maßsystems:

$$\varepsilon \cdot \Delta \varphi = -4\pi c^2 e\,(c' + c'' + \cdots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \cdots). \tag{1}$$

c ist hierin die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Da diese Gleichung für den allgemeinen Fall zu unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten führt, so ist es nötig, sie durch eine Näherung zu ersetzen. Mit Rücksicht auf die ungeheure numerische Größe des Faktors c^2 habe ich daher, ebenso wie Nernst[5]), statt der Poissonschen Gleichung stets die folgende benutzt:

$$c' + c'' + \cdots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \cdots \tag{2}$$

Das ist die Beziehung, welche Sitte beanstandet, und zwar auf Grund der folgenden Überlegung.

---

[1]) Kurt Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 617, 1934. — [2]) l. c. S. 626. — [3]) l. c. S. 627. — [4]) l. c. S. 656. — [5]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **4**, 134, 1889.

Benutzt man für die Ladung und für das Potential das elektrostatische Maßsystem: $e_s = ce$ und $\varphi_s = \frac{\varphi}{c}$, so lautet die Poissonsche Gleichung einfacher:

$$\varepsilon \cdot \Delta \varphi_s = -4\pi e_s (c' + c'' + \cdots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \cdots). \tag{3}$$

Diese Gleichung führt aber nach Sitte, falls man (2) als zutreffend voraussetzt, zu der Beziehung:

$$\Delta \varphi = 0, \tag{4}$$

welche offenbar der Formel für das Potentialgefälle[1])

$$\text{grad}\, \varphi = -\frac{RT}{e} \cdot \frac{\text{grad}\,(U - V)}{U + V} \tag{5}$$

im allgemeinen widerspricht, da die Funktionen U und V der Ionenkonzentrationen ganz beliebig mit dem Ort variieren können.

Demgegenüber möchte ich folgendes bemerken: Die Beziehung (2) folgt aus der Poissonschen Gleichung (1) bzw. (3), wenn man in ihr die Lichtgeschwindigkeit c bzw. die elektrostatisch gemessene Elementarladung e_s unendlich groß annimmt. In der Tat wird dann der Übergang von (2) über (3) nach (4) hinfällig. Da nun die Lichtgeschwindigkeit c bzw. der Unterschied zwischen dem elektrostatischen und dem elektromagnetischen Maßsystem in den Grundgleichungen für die Ionenbewegungen gar keine Rolle spielt, so kann diese Annahme keinen inneren Widerspruch enthalten, ebensowenig wie etwa die klassische Mechanik einen inneren Widerspruch enthält, welche sich als Näherung aus der allgemeinen relativistischen Mechanik dadurch ergibt, daß man die Lichtgeschwindigkeit gleich unendlich setzt.

Das nämliche läßt sich von der Sitteschen Theorie nicht behaupten. Denn die Gleichung (4), welcher Sitte gegenüber (2) als einer besseren Näherung den Vorzug gibt, ist, wie schon oben bemerkt, im allgemeinen nicht verträglich mit dem gleichfalls von ihm benutzten Ausdruck (5) für den Potentialgradienten, welcher seinerseits nur mit Hilfe von (2) abgeleitet werden kann.

Berlin-Grunewald, Dezember 1934.

---

[1]) l. c. S. 623.

Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten.

Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von M. Planck.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Januar 1935.)

Herr Geh.-Rat Planck war so liebenswürdig, mir seinen in der vorstehenden Note dargestellten Standpunkt brieflich mitzuteilen und mich auf einige Differenzen zwischen seinen und meinen Annahmen hinzuweisen, die ich nicht für so schwerwiegend gehalten hatte. Trotzdem glaube ich, meinen ursprünglichen Standpunkt rechtfertigen zu können und möchte mir erlauben, im Anschluß an die Bemerkungen von Planck meine Annahmen nochmals zu präzisieren.

Vor allem muß darauf hingewiesen werden, daß sich die ganze Diskussion nur auf meine Rechnungen für den „stationären Fall" im Sinne der Planckschen Theorie beziehen, da die später angegebenen Näherungslösungen für den allgemeinen, nichtstationären Fall ohne jede Nebenbedingung gewonnen wurden. Der stationäre Fall ist aber in der Praxis sehr schwer realisierbar; er tritt z. B., wie unsere experimentellen Arbeiten beweisen, bei dem einfachen Übereinanderschichten von zwei Elektrolytlösungen nie in Erscheinung. Was ferner meinen Ausdruck „innere Widersprüche" in der Theorie von Planck (und Henderson) betrifft, so bezieht er sich lediglich auf einen formal-mathematischen Punkt: daß man nicht berechtigt ist, neben den Grundgleichungen der Ionenbewegung [Gleichung (1) und (1')[1])] und der Poissonschen Gleichung (2)[2]) noch eine neue Bedingungsgleichung für die $c, \bar{c}$ zu fordern, da (1), (1') und (2) das Problem bereits eindeutig definieren. Dieser Einwand kann natürlich ebenso gegen meine Nebenbedingung $\Delta \varphi = 0$ erhoben werden, meine Rechnungen weisen also den gleichen „inneren Widerspruch" auf wie die Plancksche Theorie; das ist ja in meinen Arbeiten auch ausdrücklich betont worden.

Die folgenden Überlegungen zeigen vielleicht am deutlichsten, in welcher Weise sich dieser „innere Widerspruch" bemerkbar macht: die Plancksche Theorie ergibt für die Konzentrationsverläufe Funktionen, die der Bedingung $c' + c'' + \cdots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \cdots$ [Gleichung (2) in der vorstehenden Note, auf die sich die folgenden Zitate beziehen, wo nichts anderes ausdrücklich angegeben ist] genügen, aber daher zu $\Delta \varphi = 0$, $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x = \mathrm{const}$

[1]) ZS. f. Phys. **91**, 622. 1934. — [2]) Ebenda.

führen, während früher [Gleichung (8) bei Planck[1])] $d\varphi/dx$ eine bestimmte Funktion von x sein soll:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{(A-B)\,\delta}{2\,\varepsilon[(c_2-c_1)\,x + c_1\,\delta]}. \tag{1}$$

Umgekehrt ist in meinen Rechnungen die Voraussetzung (3) gemacht, die damit berechneten Konzentrationen erfüllen aber diese Bedingung nicht. Diese „Widersprüche" bleiben auch bestehen, wenn man, wie Planck es tut, (1) und (3) als Grenzfälle für $c = \infty$ und $e_s = \infty$ ansieht.

Planck setzt ferner den Übergang von Gleichung (1) zu (2) als Grenzfall für $c = \infty$ (c: Lichtgeschwindigkeit) in Analogie zu dem Übergang von den relativistischen zu den klassischen Formeln der Mechanik, die aus dem gleichen Grenzübergang folgen. Dieser Vergleich scheint aber etwas willkürlich zu sein, denn während die Gleichungen der relativistischen Mechanik für $c \to \infty$ einfach in die c nicht mehr enthaltenen Newtonschen Gleichungen übergehen, verliert (1) jede Bedeutung, wenn man darin $c = \infty$ einsetzt. Es verschwinden im Falle $c = \infty$ alle elektromagnetischen Wirkungen, die ja eine Folge der Bewegungen elektrischer Ladungen sind; aber es ist nicht einwandfrei, zu behaupten, daß der Unterschied zwischen dem elektrostatischen und dem elektromagnetischen Maßsystem für die Ionenbewegung keine Rolle spielt. Abgesehen davon, daß eben Gleichung (1) dann ihren Sinn verliert, müssen wir ja die Größen φ und e, die in den Bewegungsgleichungen vorkommen, im elektromagnetischen Maßsystem angeben, also mit elektromagnetischen Instrumenten messen.

Weiter weist Planck darauf hin, daß meine Bedingung (4) der Formel (5) für das Potentialgefälle im allgemeinen widerspreche, da U und V beliebige Funktionen sein könnten. Meiner Meinung nach ist das nicht so, weil (5) gerade eine Einschränkung für die Funktionen darstellt, die man für U und V finden kann. Geht man von einem Zustand aus, in dem die Grundbedingung (2) der Planckschen Theorie [und dann auch meine Bedingung (4)] erfüllt ist, wie dies z. B. bei dem Problem der Berührung zweier Elektrolytlösungen oder der Diffusion eines Elektrolyten in sein Lösungsmittel der Fall ist, so sollen auch zu einer späteren Zeit nur solche Konzentrationsverläufe vorkommen, für die nach (4) und (5)

$$\operatorname{grad}\varphi = -\frac{RT}{e}\,\frac{\operatorname{grad}(U-V)}{U+V} = \text{const} \tag{2}$$

gilt. Daß das möglich ist, sieht man aus den Gleichungen (14) bis (18), S. 627, meiner Arbeit.

[1]) M. Planck, Wied. Ann. **40**, 561, 1890.

Die Differenzen zwischen der Theorie von Planck und meinen Rechnungen kommen daher, daß ich glaubte, im Sinne von Planck die Nebenbedingung (2) so deuten zu können, daß im ganzen Verlauf der Diffusion niemals beträchtliche Raumladungen auftreten dürften. Dies schien mir schon deshalb erlaubt, weil ja an anderen Stellen — z. B. bei der Ableitung von (5) — Stromlosigkeit gefordert wird und diese Bedingung sich doch mit der Annahme beträchtlicher diffundierender Ladungen nicht verträgt. Die Annahme kleiner Ladungen bedeutet aber $(c' + c'' + \cdots - \bar{c}' + \bar{c}'' - \cdots) \cdot e_0 \sim 0$ oder $\Delta \varphi \sim 0$; natürlich gilt dann a fortiori auch (2).

Daß auch bei anderen Problemen die beiden Annahmen: beträchtliche Ladungen und Stromlosigkeit, als Grundlage für die Berechnung von Potentialdifferenzen nicht gut geeignet sind, möchte ich noch an dem Beispiel der Diffusion einer Elektrolytlösung von der Konzentration c in sein Lösungsmittel beweisen. Nach Nernst und Planck folgt dieser Vorgang der Fickschen Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \tag{3}$$

mit

$$D = 2kT \frac{uv}{u+v} \tag{4}$$

und für das Potentialgefälle erhält man

$$\operatorname{grad} \varphi = -\frac{RT}{e} \frac{u-v}{u+v} \frac{\operatorname{grad} c}{c} \tag{5}$$

oder für die Potentialdifferenz

$$\varphi = -\frac{RT}{e} \frac{u-v}{u+v} \log c + \text{const.} \tag{6}$$

Wir wollen nun die Ladungen berechnen, die nach (5) in einem einfachen Falle eintreten müßten, indem wir für c die Lösungen von (3) mit den Anfangsbedingungen $c = c_0$ für $x < 0$ und $c = 0$ für $x \geqq 0$ und Randbedingungen im Unendlichen einsetzen; das sind bekanntlich die Funktionen

$$c = \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}. \tag{7}$$

Differenziert man in (5) und bildet ϱ aus $\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho$, so erhält man (zur Abkürzung ist $y = x/2\sqrt{Dt}$ gesetzt)

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{RT}{e} \frac{u-v}{u+v} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{e^{-y^2}}{1-\psi(y)} \left\{ 2y^2 \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-y^2}}{1-\psi(y)} \right) - 1 \right\}. \tag{8}$$

Nach (8) wird die Ladungsdichte natürlich unendlich groß; setzt man, um das zu vermeiden, Randbedingungen im Endlichen an, so bleibt sie zwar endlich, aber das Ergebnis ist trotzdem ganz unwahrscheinlich. Eine genaue Berechnung wäre sehr umständlich, da bekanntlich die Lösungen von (3) in diesem Falle recht kompliziert sind:

$$c = \frac{c_0}{2}\left(1 + \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}e^{-D\left(\frac{n\pi}{2\alpha}\right)^2 t}\right)\cos\frac{n\pi}{2\alpha}x \sin\frac{n\pi}{2} \quad (2\alpha = \text{Schichtdicke}). \tag{9}$$

Ich habe daher als Näherung nur die Konzentration an den Schichtenden für Zeiten von der Größenordnung von Sekunden berechnet und den Konzentrationsverlauf im Innern durch eine entsprechende ψ-Kurve approximiert, was zweifellos keinen großen Fehler bedeutet. Das Ergebnis ist eine sehr unbequeme Formel, die der Einfachheit halber nicht in extenso angeschrieben werden soll, sondern nur in graphischer Form dargestellt:

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{RT}{e}\frac{u-v}{u+v}\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\Phi(y). \tag{10}$$

Φ ist die Funktion von Fig. 1. Ihr Maximum liegt etwa bei $y = 2{,}7$ und hat einen Wert von der Größenordnung 10^4! Die Bedeutung dieses Resultates liegt nicht so sehr in der Tatsache, daß außerordentlich hohe Ladungsdichten auftreten sollten, sondern in der enormen Unsymmetrie der Funktion Φ, die zur Folge hat, daß $\int \varrho \, d\tau$, über den ganzen Raum erstreckt, auch nicht annähernd verschwindet: es werden also durch den Diffusionsvorgang sehr große Ladungen (10^3 bis 10^4 abs. elst. Einh. bei einem Diffusionsgefäß von 1 cm Länge und 1 cm² Fläche in Zeiten von der Größenordnung von Sekunden) sozusagen aus dem Nichts geschaffen!

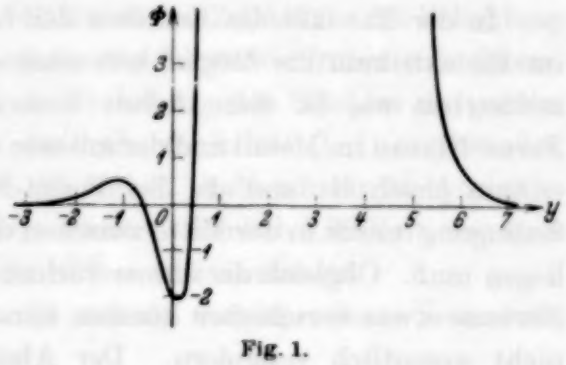


Fig. 1.

Dieses Beispiel zeigt m. E., daß die Annahme beträchtlicher Ladungen bei gleichzeitiger Stromlosigkeit zu große Fehler ergibt, um als gute Approximation angesehen werden zu können. Ich glaube daraus schließen zu dürfen, daß meine Annahme $\varrho = 0$ und damit $\Delta\varphi = 0$ eine bessere Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse darstellt, obwohl sie natürlich formal genau so unkorrekt ist wie jede andere Nebenbedingung.

Prag, im Januar 1935.

Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika.

Von **N. Kalabuchow** in Tomsk.

(Eingegangen am 30. Dezember 1934.)

Es wurde die lichtelektrische Austrittsarbeit der Elektronen aus K und Pt in NaCl gemessen. Gefunden wurde, daß diese Arbeit für beide Metalle gleich ist (nämlich etwa 2,28 Volt) und mit dem früher für Ag gemessenen Wert zusammenfällt.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine Vermutung über den möglichen Mechanismus des Elektronenübergangs aus Metall ins Dielektrikum ausgesprochen. Diese Vermutung wurde auf Grund der Versuche mit Ag als Metall und Glimmer und NaCl als Dielektrikum bestätigt. Die Ergebnisse, welche damals erhalten wurden, erlauben den Schluß zu ziehen, daß die Austrittsarbeit der Elektronen aus einem Metall ins Dielektrikum nicht vom Metall abhängt, sondern durch die Eigenschaften des Dielektrikums vollkommen bestimmt ist.

In der Tat läßt die Kenntnis der Lage der energetischen Hauptzonen im Dielektrikum die Möglichkeit einer eindeutigen Bestimmung der Austrittsarbeit zu, da diese Arbeit dem Abstand zwischen dem kritischen Fermi-Niveau im Metall und der unteren Grenze der Leitungszone im Dielektrikum gleich ist und da das Fermi-Niveau wegen der Gleichgewichtsbedingung immer in der Mitte zwischen den Energiezonen des Dielektrikums liegen muß. Obgleich die immer vorhandenen Beimengungen die kritischen Niveaus etwas verschieben können, kann dieser Umstand die Bedingungen nicht wesentlich verändern. Der Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und der unteren Grenze der Leitungszone eines bestimmten Dielektrikums muß somit für alle Metalle gleich sein, also muß auch die Austrittsarbeit für alle Metalle konstant sein.

Es ist interessant diese Folgerung für solche Metalle zu prüfen, für welche die Austrittsarbeit im Vakuum beträchtlich verschiedene Werte hat z. B. K und Pt, für welche die Austrittsarbeit gleich 1,2 Volt bzw. 6,3 Volt ist.

Es wurde bei den Messungen dieselbe Versuchsanordnung wie in der früheren Arbeit benutzt (l. c.).

---

[1]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **92**, 143, 1934.

Als Dielektrikum diente Steinsalz. Eine dünne Steinsalzplatte wurde mit Picein auf einer Glasröhre, in welcher sich Kalium befand, vakuumdicht befestigt. Die Röhre wurde ausgepumpt und Kalium auf die Platte gedampft. Nach der Verdampfung wurde die Röhre von der Pumpe abgeschmolzen. Die in solcher Weise erhaltene K-Elektrode konnte mittels eines in die Röhre eingeschmolzenen Drahtes mit der Spannungsquelle verbunden werden. Als zweite Elektrode diente wie in der vorigen Arbeit ein auf der oberen Kristallseite angeklebter Ring, in welchem sich eine gesättigte NaCl-Lösung befand. Durch diese flüssige Elektrode und die Steinsalzplatte wurde die Kaliumschicht belichtet. Die Dunkel- und Lichtströme wurden mittels eines Comptonschen Elektrometers gemessen.

Die Pt-Elektrode wurde durch Kathodenzerstäubung von Platin im Wasserstoff gebildet.

Es ergab sich dabei, daß in solcher Weise mit Pt bedeckte Kristalle sehr stark „aktiviert" waren und eine bedeutende lichtelektrische Leitfähigkeit zeigten. Diese Aktivation war merkwürdig stabil und konnte nur durch dauernde Belichtung (120 Stunden) und Erhitzen bis etwa 350° C während 20 bis 30 Stunden beseitigt werden. Nur nach einer solchen Behandlung konnte ein mit Platin bedeckter Kristall weiterbenutzt werden. Bei den Messungen wurden in beiden Fällen Strom-Zeitkurven bei Belichtung sowie im Dunkeln erhalten. Als Lichtquelle diente wie früher eine Quarzquecksilberlampe. Um die spektrale Verteilung des Effektes zu prüfen, habe ich das gleiche Filter wie in der früheren Arbeit (l. c.) angewendet. Für beide jetzt benutzte Elektroden (K und Pt) habe ich für die Austrittsarbeit in NaCl ein und denselben Wert erhalten, nämlich 2,28 Volt, was auch mit dem früher erhaltenen Wert für Silber übereinstimmt.

Diese Ergebnisse scheinen also die anfangs ausgesprochene Vermutung zu bestätigen.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. Tartakowsky für das stetige Interesse an meiner Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen. Meinen herzlichen Dank sage ich auch Frl. A. Moskwitina für ihre Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

Tomsk (Sibirien), Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Dezember 1934.

Bemerkung zur Arbeit von Herrn Gamow: Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen [1]).

Von **Giulio Racah** in Florenz.

(Eingegangen am 23. Dezember 1934.)

In der obengenannten Arbeit zeichnet Gamow in einer Ebene, deren Abszissen die Atomgewichte A und Ordinaten die Werte von $(A-Z)/Z$ sind, das Gebiet, in welchem die Kurve von minimaler Energie nach den empirischen Tatsachen über die stabilen Kernarten verlaufen darf.

Nach den Betrachtungen von Gamow wäre diese Kurve eine Schlangenlinie mit etwa sieben oder acht Wendungen: ich möchte bemerken, daß das Bestehen dieser Wendungen beim heutigen Stande unserer Kenntnisse über die existierenden stabilen Kerne gar nicht als sicher angenommen werden darf und daß im Gegenteil einige dieser Wendungen gewiß nicht existieren.

In Fig. 2a wird die Wendung im Gebiet $80 < A < 100$ fraglich, wenn man die Existenz eines ${}^{96}_{40}Zr$ annimmt, welche von Aston [2]) als möglich angegeben wird.

Bei $A = 166$ steht der richtige Punkt bedeutend höher, da für $Z = 68$ [3]) ist $(A-Z)/Z = 1{,}44$.

Die Isotope von ${}_{78}Pt$ sind noch unbekannt: nach seinem Atomgewicht 195,2 darf man aber das Isotop 196 als sicher und 192 als sehr wahrscheinlich annehmen. Führt man diese zwei Kernarten in die Fig. 2a ein und wendet man demnach für diese zwei Werte von A die Gamowsche Annahme 2 statt 1 an, so wird das ganze Gebiet zwischen 180 und 200 wieder glatt.

Nach dem § 1 der Gamowschen Arbeit gibt es gewöhnlich keine stabile Isobare mit $\Delta Z = 1$: da aber ${}^{87}_{37}Rb$ und ${}^{87}_{38}Sr$ existieren, muß man das erste für die bekannte Rb-β-Strahlung verantwortlich machen und nur das zweite als stabil betrachten; in Fig. 2b ist dann für $A = 87$ die Annahme 1 statt 2 zu gebrauchen, und die entsprechende Wendung wird viel glatter.

Nach diesen Betrachtungen scheint die Wendung beim Samarium die einzige zu sein, die außerhalb des radioaktiven Gebiets sicher besteht: und Samarium ist auch radioaktiv!

Florenz, Istituto Fisico di Arcetri, 20. Dezember 1934.

---

[1]) G. Gamow, ZS. f. Phys. **89**, 592, 1934. — [2]) F. W. Aston, Mass Spectra and Isotopes, 1933. — [3]) F. W. Aston, Nature **133**, 327, 1934.

Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit.

Von **Heinz Schmellenmeier** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1935.)

A. Einleitung. — B. Experimenteller Teil. I. Apparatur: Entladungsrohr, Füllung, Dampfdruckmessung, Ofen, Strahlungsmessung. II. Ergebnisse: Eine Änderung der Stromstärke um 10% ergibt keine Änderung der Intensität der Resonanzlinienstrahlung. Eine Dampfdrucksteigerung um 1% ergibt eine Intensitätssteigerung um etwas mehr als 1%. — C. Theoretischer Teil. Diskussion der Ergebnisse: Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke und vom Dampfdruck. Verminderung der Intensität durch Reabsorption. — D. Zusammenfassung.

A. Einleitung.

Es sind in letzter Zeit viele Versuche gemacht worden, Lichteinheitsnormalien einfacher Art zu konstruieren. Die Lichteinheit hat eine besondere Stellung unter den in der Physik benutzten Normalien, da für sie kein objektiver Maßstab gegeben ist. Das Licht als physiologischer Eindruck ist eine Größe, deren Beurteilung von den individuellen Eigenschaften des Beobachters stark mitbeeinflußt wird. Diese individuellen Verschiedenheiten erschweren die Herstellung einer auf objektiven Angaben beruhenden Einheit der Lichtstärke. Man verlangt eine Lichtquelle, deren Lichtstrom bei genau definierten Bedingungen einen genau angebbaren Wert hat[1]). Da eine solche bisher nicht vorliegt, ist auch eine genaue Definition der Lichtstärke nicht erfolgt, sondern man hat sich mit der Angabe von Herstellungsvorschriften von Normallampen begnügt, z. B. bei der Herstellung der Hefner-Lampe.

Die nach den Vorschriften gebauten Normalien befriedigen aber nicht das Bedürfnis der Meßtechnik, denn die Genauigkeit ist von so vielen Betriebsbedingungen abhängig, daß man z. B. bei der Hefner-Lampe auch bei sorgfältigster Berücksichtigung aller äußeren Einflüsse, die Abweichungen bis zu 10% bewirken können, nicht über eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ kommen kann. Die Fehlerquellen sind zwar bei den Normalien genau bekannt, ihre praktische Verwertbarkeit ist aber wegen der Schwierigkeit, die Betriebsbedingungen einzuhalten, schwer möglich.

Schon lange bemüht man sich, an die Stelle der Hefner-Lampen neue Normalien zu setzen. Versuche, Glühlampen als Strahlungsnormalien zu benutzen, scheiterten an der mangelnden herstellungstechnischen Repro-

[1]) W. Dziobek, Elektrot. ZS. **53**, 619, 1932.

duzierbarkeit von Glühlampen. Es zeigte sich, daß man bei bester Herstellung, unter Beobachtung aller technisch möglichen Vorbedingungen, bei genau vorgeschriebenen Konstruktionsdaten, die Lichtstärke einer Glühlampe bestenfalls mit einem Fehler von $\pm 5\%$[1]) angeben kann. Zwikker[2]) hat zwar den Lichtstrom einer geradfädigen Glühlampe mit einer Genauigkeit von $\pm 1{,}4\%$ vorausberechnet, er stützt aber seine Berechnung auf Voraussetzungen, die in einem Einzelfall gültig sein können, bei Herstellung einer größeren Anzahl von Exemplaren aber nicht einzuhalten sind. Er berechnet die Strahlungsintensität des Drahtes aus den genau bekannten Dimensionen und aus der genau bekannten Oberflächenstruktur. Diese letzte Bedingung läßt sich aber technisch bei der Herstellung mehrerer Lampen nicht reproduzieren, und gerade die Oberflächenstruktur beeinflußt die Strahlungsverteilung in stärkster Weise, denn die Kristallstruktur des Drahtes ist in jedem Stück eine andere; zwischen den Einzelkristallen befinden sich Inseln, die nicht vollkommen durchkristallisiert sind und ein anderes Strahlungsvermögen besitzen als die Kristallflächen. Eine einigermaßen genaue photometrische Messung bei der Verwendung von Glühlampen als Normallampen kann also nur vorgenommen werden, wenn man die Normalien an die Hauptnormalien anschließt. Von Zeit zu Zeit muß man sie trotzdem nacheichen, da durch Um- und Sammelkristallisation des Drahtes die Strahlungsverhältnisse verändert werden[3]), besonders, wenn man sie bei hoher Stromdichte, d. h. bei hoher Farbtemperatur benutzt.

Neuerdings versucht man, die Strahlung des Hohlraumes zur Herstellung von Lichtnormalien zu benutzen. Bei der bekannten Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers bei bekannter Temperatur kann man genügend genau die Strahlungsintensität des Hohlraumstrahlers angeben. An den verschiedenen Staatsinstituten sind Arbeiten im Gange, einen allgemein verwertbaren Hohlraumstrahler zu konstruieren. In Deutschland sind von C. Müller[4]), C. Müller, H. Theissing und W. Esmarch[5]) und von C. Müller und R. Frisch[6]) Versuche gemacht worden, die von Warburg vorgeschlagene Lichteinheit zu konstruieren; vom Bureau of Standards wurde ein Hohlraumstrahler von Waidner und Burgess[7]) als

---

[1]) Frhr. v. Göler u. M. Pirani, Internat. III. Congress Cambridge 1931. Bericht Nr. 51. — [2]) C. Zwikker, Proc. Int. III. Congress Cambridge 1931 (London 1932), S. 105. — [3]) E. Lax u. M. Pirani, Handb. d. Phys. XIX, S. 404. — [4]) C. Müller, ZS. f. Beleuchtungsw. **28**, 76, 1922. — [5]) C. Müller, H. Theissing u. W. Esmarch, ZS. f. techn. Phys. **14**, 107, 1933. — [6]) C. Müller u. R. Frisch, Proc. Int. III. Congress Saranca Inn 1928, S. 1125. — [7]) C. W. Waidner u. G. K. Burgess, Electr. World **52**, 652, 1908; I. G. W. **52**, 289, 1909.

Normaltype vorgeschlagen, und Wensel, Roeser, Barbrow und Caldwell[1]) arbeiten an der technischen Ausgestaltung desselben. In Frankreich hat Ribaud[2]) auf Anforderung des Comité français de l'Éclairage einen schwarzen Körper hergestellt.

Die Herstellungsmöglichkeit eines Hohlraumstrahlers ist durch das verwendbare Material bedingt. Bei den hohen benutzten Temperaturen ist es schwer, geeignetes Material zu finden. Außerdem kann man nur kleine leuchtende Flächen benutzen. Bei der Benutzung größerer Flächen müßte man den Strahler sehr vergrößern, weil sonst der Fehler, der durch das Loch in der Wand des Hohlraumstrahlers mit eingeht, zu groß wird. Dziobek[3]) wies in einem Vortrag darauf hin, daß bei all diesen Versuchen noch nicht der Wunsch erfüllt ist, eine Strahlungsquelle zu besitzen, die ohne Anschluß an festgelegte Normalien einen von vornherein aus den gegebenen elektrischen Daten angebbaren Lichtstrom besitzt.

Um die geschilderten Schwierigkeiten bei der Konstruktion von Lichteinheitsnormalien zu umgehen, sind Versuche gemacht worden, die Strahlung von elektrischen Gasentladungen für Strahlungsnormalien zu benutzen[4]). Gasentladungen haben den Vorteil, daß die Intensität einzelner Linien der positiven Säule unter geeigneten Bedingungen in weiten Grenzen unabhängig von den Betriebsbedingungen ist. Ein wesentlicher Vorteil ist z. B. die bekanntlich viel größere Unabhängigkeit der Strahlungsintensität vom Entladungsstrom als bei Glühlampen. Während die Strahlung der Glühlampen, die fast der des schwarzen Körpers entspricht, nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz der vierten Potenz der Temperatur proportional ist, also von Stromschwankungen sehr stark abhängig ist, zeigt die Strahlungsintensität von Gasentladungen eine viel geringere Abhängigkeit vom Strom. Bei Glühlampen kann man als einfache Handregel angeben:

$$1\,\% \text{ Stromschwankungen} \sim 5\,\% \text{ Lichtstromschwankung}^{5}).$$

Beim schwarzen Körper ergibt eine Temperaturschwankung von 1% eine Änderung des Lichtstromes um 4%. Bei Gasentladungslampen beruht die Unabhängigkeit des Lichtstromes vom Dampfdruck in der Beobachtungsrichtung von den Betriebsbedingungen darauf, daß bei genügend dicker beobachteter Entladungsschicht für die zu messenden Linien (z. B. Resonanzlinien) die Entladungsschicht schon undurchsichtig ist. Experimentell

[1]) H. T. Wensel, W. F. Roeser, L. E. Barbrow u. F. R. Caldwell, Bur. of Stand. Journ. of Res. **6**, 1103, 1931. — [2]) G. Ribaud, Rev. d'optique **12**, 289, 1933. — [3]) W. Dziobek, a. a. O. — [4]) P. G. Nutting, Bull. Bur. Stand. Res. **4**, 89, 1907; Frhr. v. Göler u. M. Pirani, a. a. O. — [5]) Frhr. v. Göler u. M. Pirani, a. a. O.

hat sich gezeigt, daß eine Temperaturerhöhung um 1% eine Lichtstromänderung von 1% hervorruft.

Diese Tatsache kann man sich kurz so erklären, daß bei genügend tiefer Schicht ein Strahlungsquant von einem weit hinten liegenden strahlenden Atom bei dem Durchlaufen der Schicht wenigstens einmal absorbiert wird, es also bei der Beobachtung erscheint, als ob es nur von dieser Stelle der Absorption ausgestrahlt würde. Dann bewirkt eine geringe Erhöhung des Gasdruckes nur noch eine Linienverbreiterung und die durch die Schicht gestrahlte Intensität wird etwas größer. (Genaue Überlegungen über diese Fragen siehe Abschnitt C). Eine kleine Änderung der Stromstärke verändert die Intensität einzelner Linien nur sehr wenig.

Die oben angeführten Versuche an Gasentladungslampen wurden mit Helium gemacht. Da die sichtbaren Linien des Heliumspektrums aber sehr verschiedenen Niveaus des Termschemas angehören, ist ihre Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen sehr verschieden und darum hatte der Versuch nicht den gewünschten Erfolg. Viel besser eignet sich eine Entladung, bei der möglichst nur Linien von ungefähr derselben Lage im Termschema — z. B. Resonanzlinien — verwandt werden. Für diesen Zweck kommt besonders Natrium in Betracht, da seine Resonanzlinien im Sichtbaren liegen.

Natrium wird seit einigen Jahren in der Leuchtröhrenindustrie verwendet[1]); die Herstellungstechnik der Na-Lampen ist besonders durchgebildet, so daß von vornherein zu erwarten war, daß Natriumlampen experimentell gute Ergebnisse zeigen würden. Bei Natrium sind die stärksten sichtbaren Linien die Resonanzlinien $D_{1,2}$. Die anderen sichtbaren Linien entsprechen im Termschema des Na Übergängen zwischen höheren Niveaus und sind sehr schwach (bei technischen Na-Röhren entfallen 98% der sichtbaren Strahlung auf die D-Linien). Diese fast vollständige Monochromasie macht die Entladung für die Benutzung als Normallampe besonders geeignet.

Die Bedingungen der Anregung der Resonanzlinie in einer Gasentladung sind gut bekannt. Auch theoretisch kann man einiges über die Strahlung der Resonanzlinien sagen, so daß also die Verhältnisse der Entladung hier einigermaßen übersichtlich liegen (darüber siehe den theoretischen Teil dieser Arbeit).

An einer großen Reihe von Natriumlampen, wie sie serienmäßig für Beleuchtungszwecke hergestellt werden, wurden in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung Messungen gemacht. Da die Dimensionen der

[1]) M. Pirani, Elektrot. ZS. **51**, 889, 1930; M. Reger, ZS. f. Instrkde. **51**, 472, 1931; G. Holst, de Ingenieur **48**, 75, 1933.

Röhren sehr gut übereinstimmten, und die Schichtdicke auch genügend groß war, konnten diese Röhren zu Vorversuchen benutzt werden. Es wurde an ihnen bei gleichen Betriebsbedingungen eine Übereinstimmung der Leuchtdichte von $\pm 10\%$ gefunden. Diese noch ziemlich starke Abweichung der verschiedenen Röhren voneinander ist sicher zu erklären aus der nicht genügend genauen Dampfdruckbestimmung.

Die Ergebnisse zeigten aber doch, daß es möglich sein müßte, eine sehr viel größere Genauigkeit zu erzielen und dabei die vorher geforderten Bedingungen der Unabhängigkeit von Stromstärke und Dampfdruck zu erfüllen. Die theoretischen Vorbedingungen schienen auch erfüllt zu sein, es ließ sich allerdings auf Grund der Theorie nicht voraussehen, bei welchem Wert von Stromstärke und Dampfdruck diese Unabhängigkeit auftreten würde, jedoch schien nach den Vorversuchen der Fall nahezu erreicht bei etwa 0,5 Amp./cm^2 und einem Na-Dampfdruck von etwa 10^{-2} mm Hg. Um die Genauigkeit zu steigern und die Bedingungen reproduzierbar einstellen zu können, wurde nach den orientierenden Vorversuchen dazu übergegangen, eine besondere Röhrenform zu konstruieren, die allen Anforderungen gerecht wurde.

B. Experimenteller Teil.

I. Beschreibung der Apparatur.

1. Entladungsrohr. Die Versuche wurden angestellt mit Röhren aus dem in der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung benutzten natriumfesten Borosilikatglas. Das Glas ist sehr beständig gegen Na; bei den benutzten Temperaturen von etwa 300° C wurde es zwar langsam gebräunt, die Absorption der *D*-Linien betrug aber nach etwa 30 Stunden Betrieb in diesem Temperaturgebiet nur etwa 4%. Da die Messungen aber nur eine Betriebsdauer von etwa 8 Stunden benötigten, kann man den Fehler der Strahlungsmessung, der auf der Bräunung des Glases beruht, während der Meßdauer vernachlässigen.

Die Konstruktion des Rohres zeigt Fig. 1. Es wurde der Länge nach durch das Rohr beobachtet. Schwierigkeiten bereitete die Herstellung eines sauberen, schlierenfreien Fensters, das sich bei mehreren Röhren reproduzieren ließ. Aus dem Na-festen Glas lassen sich keine planen Scheiben herstellen und aufschmelzen, und rund ausgeblasene bzw. eingesaugte Fenster sind nicht schlierenfrei und lassen sich nie gleichmäßig herstellen. Es wäre vielleicht möglich gewesen, das Fenster weit vom Entladungsteil des Rohres zu entfernen und dann aus Scheiben aus normalem Thüringer Glas herzustellen; diese Konstruktion hätte aber bedingt, daß die un-

angeregte, absorbierende Dampfschicht des Na sehr lang geworden wäre, und hätte im Aufbau sehr große Schwierigkeiten bereitet, da dann im dauernden Gasstrom hätte gearbeitet werden müssen. Es wurde deshalb eine andere Methode gewählt: das Fenster wurde so gebildet, daß ein 20 mm langes Stück eines von der Glashütte bezogenen glatten Rohres von 20 mm Durchmesser auf beiden Seiten zugeschmolzen wurde. An die eine Zylinderseite wurde ein konischer Ansatz angeblasen. Der gegenüberliegende Zylindermantel stellte das Fenster dar (siehe die Nebenfigur zu Fig. 2).

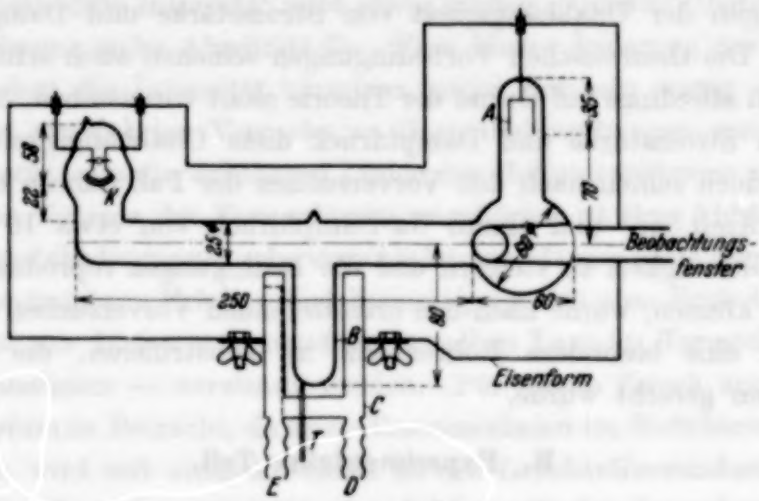


Fig. 1.

Dieser Ansatz wurde in die kugelförmige Erweiterung des Entladungsrohres hineingestülpt und verschmolzen. Da für alle Röhren Glas von demselben Rohr benutzt wurde, und außerdem alle Ansätze von derselben Seite angeblasen wurden, konnte eine sehr gute Gleichmäßigkeit der Fenster erzielt werden[1]). Die Fenster wurden möglichst weit in die Entladung hinein verlegt, so daß sie von der positiven Säule der Entladung umspült wurden, damit einerseits durch die starke Erhitzung durch die Entladung ein Beschlagen des Fensters mit metallischem Na verhindert wurde, andererseits aber war beabsichtigt, die *D*-Linien möglichst selbstumkehrfrei zu erhalten. Es sei schon hier erwähnt, daß diese Erwartung nicht in Erfüllung ging, daß vielmehr die sehr dünne, relativ wenig angeregte Dampfschicht am Fenster genügte, die Linienmitte fast restlos zu absorbieren.

Die Abmessungen des Rohres sind aus der Fig. 1 ersichtlich. *K* ist eine Oxydkathode, wie sie in der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung für

[1]) Nachträgliche Versuche mit mehreren gleichartigen Fenstern zeigten, daß die Fehler durch die Ungleichmäßigkeit untereinander ungefähr $\pm$ 2% betragen.

Na-Röhren benutzt wird. Um eine Überhitzung der Glaswand in der Nähe der Kathode zu verhindern, wurde das Rohr etwas aufgeweitet. Die Anode *A* bestand aus einem Nickelbecher von 15 mm Durchmesser und 20 mm Höhe. Sie war 70 mm vom Beobachtungsfenster entfernt, um jede Inhomogenität der Entladung, die durch die anodischen Entladungsteile hervorgerufen wird, von der Beobachtung auszuschalten. Fig. 2 zeigt eine Photographie der Röhre.

Um die Einschmelzungen der Stromzuführungen bei der hohen Temperatur nicht übermäßig zu beanspruchen, wurden die beiden Zuführungen

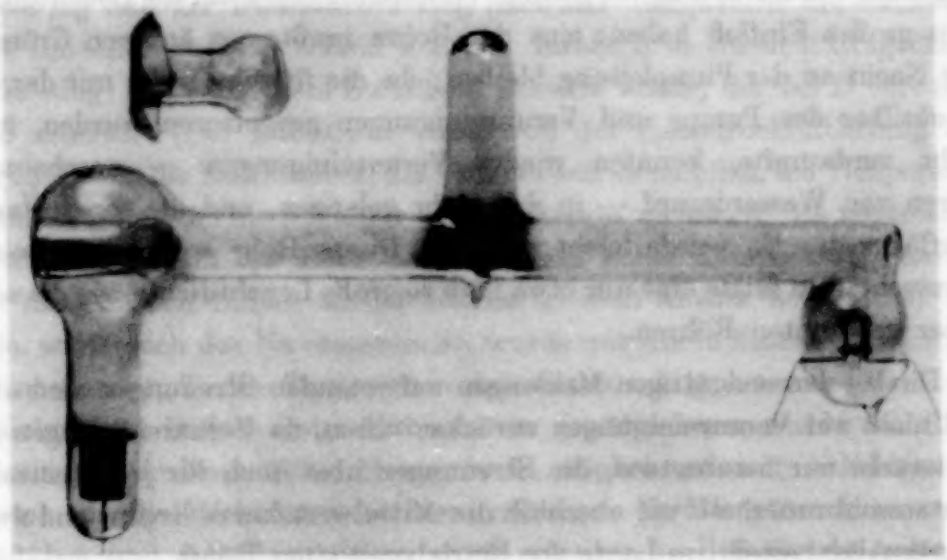


Fig. 2.

der Kathode auf die beiden gegenüberliegenden Seiten des Rohres gelegt. Die Röhren hielten so die hohe Temperatur aus[1]).

Die Kathode wurde mit 6 Volt und 1,6 Amp. geheizt. Die Röhre brannte an 440 Volt. Sie zündete selbständig bei den benutzten Temperaturen.

2. Füllung. Die Röhren wurden unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln gepumpt. Sie wurden, bevor das Natrium in das Innenrohr gelangte, etwa 1 Stunde lang unter dauerndem Pumpen bei einem Druck von 10^{-6} mm Hg in einem Gasofen bei 400^0 C erhitzt, um alle Gasreste von der Glaswand zu entfernen. Eine noch weitere Erhöhung der Temperatur gestattete das Glas, das in fabrikationsmäßig hergestellten Na-Röhren etwa

[1]) Für zahlreiche glastechnische Ratschläge danke ich Herrn Glasinstrumentenmachermeister Hagen.

300° C heiß wird, nicht, da es bei höherer Temperatur von Spuren von Na-Dampf gebräunt wird und dabei an der Innenfläche feine Haarrisse zeigt. Nachdem das Natrium in das Rohr destilliert war, wurden die Röhren mehrmals durch Neonentladungen von mehreren Millimetern Druck nochmals gereinigt, bis das Gas auch bei längerem Betrieb sauber blieb, und keine Spuren von Verunreinigungen mehr im Taschenspektroskop sichtbar waren. Das Neon wurde benutzt aus den von der Linde A. G. bezogenen 1 Liter-Kolben. Nachdem das Rohr sauber war, wurde das Gas bis zu einem Druck von 0,1 mm Hg abgepumpt und das Rohr abgezogen. Diese Säuberung war notwendig, da geringe Verunreinigungen auf die Leuchtdichte einen großen Einfluß haben: eins der Rohre mußte aus äußeren Gründen über Nacht an der Pumpleitung bleiben; da die flüssige Luft, mit der das Quecksilber der Pumpe und Verunreinigungen ausgefroren wurden, über Nacht verdampfte, konnten wieder Verunreinigungen — anscheinend Spuren von Wasserdampf — in das Rohr gelangen, und die sonst blanke Oberfläche des Na wurde leicht stumpf. Dieses Rohr wurde probeweise untersucht, und zeigte eine nur etwa halb so große Leuchtdichte wie die sehr sauber gepumpten Röhren.

Die bei den endgültigen Messungen auftretenden Streuungen sind aber wohl nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen, da Verunreinigungen die Lichtstärke nur herabsetzen, die Streuungen aber auch für jedes einzelne Rohr sowohl unterhalb wie oberhalb der Mittelwertskurve liegen, und zwar unregelmäßig verteilt im Laufe der Betriebszeit einer Röhre.

Nach den Messungen der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung und anderer Autoren hatte sich ergeben, daß die Strahlungsintensität des Na abhängig ist von der Art des Grundgases. Die größte Leuchtdichte erhält man bei Neonfüllung. Aus eigenen Versuchen konnte festgestellt werden, daß außerdem die Intensität zunimmt mit fallendem Edelgasdruck. Es wurde auf Grund dieser Kenntnisse nicht weiter untersucht, welches Edelgas den günstigsten Einfluß auf das gewünschte Ergebnis hat, sondern von vornherein Ne gewählt. Der niedrige Gasdruck von 0,1 mm Hg Ne gefährdete zwar die Glaswand und die Elektrode, wurde aber mit Rücksicht auf eine genaue Dampfdruckmessung so niedrig gewählt.

3. Dampfdruckmessung. Besondere Schwierigkeiten bereiteten beim Betrieb der Röhren die Na-Dampfdruckmessungen. Orientierende Versuche, einfach die Temperatur der Glaswand an der kältesten Stelle der Glaswand mit Thermoelement oder Thermometer zu messen, wie es in vielen in letzter Zeit veröffentlichten Messungen an Na gemacht worden ist, ergaben nicht

die notwendige Genauigkeit. Es wurde deshalb die in der Leuchtröhrentechnik übliche Methode verwendet[1]).

Das metallische Natrium lag in dem Ansatz B. Das Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen (siehe Abschnitt I, 4). Damit das ganze Rohr eine möglichst gleichmäßige Temperatur hatte, wurde es in eine weite Eisenform (siehe Fig. 1) eingebettet. Die Zwischenräume zwischen Rohr und Form wurden mit langfaserigen Messingspänen und Eisenstangen gefüllt, um den Temperaturausgleich zu beschleunigen. Die Temperatur des Ansatzes B sollte niedriger sein als der übrige Teil des Rohres, da hier das Na lag und der Dampfdruck sich nach der Temperatur der kältesten Stelle einstellt. Deshalb befand sich der Ansatz B in einem Extragefäß C aus Messing, das von einem Luftstrom gekühlt wurde, der bei *D* ein- und bei *E* austrat. (Der Luftstrom wurde von der Hausdruckluftleitung geliefert.) Durch die Luftkühlung des Gefäßes war es möglich, die Temperatur im Ansatz immer 30 bis 50° unter der des Rohres zu halten. Es zeigte sich, daß auch, nachdem das Rohr lange Zeit auf hoher Temperatur gehalten war, das Na sich immer wieder restlos in dem Ansatz befand; an der Stelle, an der sich das Na ansammelte, wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement *T* die Temperatur der Glaswand gemessen. Um eine möglichst gute Diffusion des Natriums zu gewährleisten, wurde das Rohr nur mit 0,1 mm Ne gefüllt. Es war nicht möglich, ganz ohne Edelgas zu arbeiten, da die Elektroden bei dem niedrigen Na-Dampfdruck zu stark zerstäuben und die Glaswand zu stark erhitzen, so daß Gefahr bestand, daß die Glaswand zerstört wurde. Die Diffusion im elektrischen Felde, die der Temperaturdiffusion entgegenwirkt, und das Natrium zur Kathode transportiert hätte, wurde dadurch verhindert, daß das Rohr nur immer sehr kurze Zeit während der Messung eingeschaltet wurde.

4. Ofen. Der elektrische Ofen bestand aus einem doppelwandigen Eisenkasten. Die Abmessungen des inneren Hohlraumes waren $25 \times 40 \times 50\,\mathrm{cm}^3$; die Wandstärke betrug 5 cm. Der Boden und der aufschraubbare Deckel waren von derselben Stärke. Alle fünf inneren Seiten des Kastens sowie die Innenseite des Deckels waren mit Asbestpappe beklebt und diese mit dem Heizdraht bewickelt. Bei 300° C nahm der Ofen etwa 3,5 kW auf. Die Zwischenräume zwischen den beiden Ofenwänden wurden mit Kieselgur ausgefüllt.

[1]) In letzter Zeit hat Druyvesteyn (M. J. Druyvesteyn, Phys. ZS. **33**, 822, 1932; M. J. Druyvesteyn u. N. Warmoltz, Phil. Mag. **17**, 1, 1934) mit dieser Methode Messungen an Na gemacht.

Der Ofen enthielt Öffnungen 1. zur Beobachtung und Messung, 2. für die Zuführungsdrähte für die Heizung und die Betriebsspannung, 3. für die Durchführung der Luftkühlung und der Thermoelemente. Die Konstanz der Temperatur war sehr gut. Der Ofen braucht zwar etwa 2 Stunden, um sich auf die notwendige Temperatur aufzuheizen, ist dann aber vollkommen unabhängig von äußeren Einflüssen. Es ist nur nicht möglich, die zusätzliche Temperaturerhöhung beim Brennen des Na-Rohres schnell auszugleichen. Wie oben bereits angegeben, konnte das Rohr nur immer kurzzeitig brennen, da durch die Diffusion der Ionen im elektrischen Felde sonst die Dampfdruckmessung verfälscht worden wäre. Durch diese kurze Benutzung der Röhre wurden aber plötzlich ungefähr 50 Watt zusätzlicher Energie frei, die die Temperatur im Ansatz B bei etwa 5 Minuten Betrieb des Rohres um 1 bis 2° erhöhten. Es mußte also immer zwischen zwei Messungen eine Pause von mehreren Minuten eingelegt werden, bis die Temperatur sich wieder ausgeglichen hatte.

Zusammenfassend seien noch einmal kurz die wesentlichen Punkte erwähnt, die bei der Konstruktion beobachtet werden müssen:

1. Herstellung möglichst gleichmäßiger Fenster,

2. Benutzung eines Ansatzes am Entladungsrohr, in dem sich das metallische Natrium befindet, und der kälter ist als der Entladungsteil; Messung des Dampfdruckes durch Messung der Temperatur der kältesten Stelle; möglichst niedriger Edelgasdruck.

3. Benutzung eines ausreichend langen Entladungsrohres, um bei den benutzten Na-Drucken eine möglichst undurchsichtige Schicht zu erhalten.

4. Kurzzeitiger Betrieb des Rohres, so daß die Diffusion der Ionen im elektrischen Felde immer durch die Temperaturdiffusion der Atome rückgängig gemacht wird.

5. Strahlungsmessung. Die Prüfung der Konstanz derselben, sowie verschiedener Röhren erfolgte durch Messung der gesamten sichtbaren Strahlung. Da aber die sichtbare Strahlung zu 98% aus *D*-Linien besteht, konnte auf die Beobachtung der verschiedenen Intensitätsverteilung der anderen sichtbaren Linien in Abhängigkeit von dem Dampfdruck und der Stromstärke verzichtet werden.

Die Gesamtstrahlung der Röhren wurde mit einer Selensperrschichtzelle der Süddeutschen Apparate-Fabrik Nürnberg gemessen. Die Zelle ist bei 7000 Å schon praktisch unempfindlich, so daß die starken ultraroten Na-Linien nicht mitgemessen werden. Da sie aber etwas temperaturabhängig ist, wurde sie durch ein $CuSO_4$-Filter vor der ultraroten Strahlung des

Ofens und der Na-Strahlung $\lambda = 8195/8183$ Å und $\lambda = 11382/11404$ Å geschützt. Das $CuSO_4$-Filter wurde durch eine eng anliegende Küvette, die von Wasser durchflossen wurde, gekühlt. Die Ablesung erfolgte mit einem Siemens Türmchengalvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil bei 75 Skalenteilen Vollausschlag. Die Zelle wurde nur zu Relativmessungen benutzt. Ihre Konstanz wurde öfter durch eine seitwärts aufgestellte genau einstellbare Kinoprojektionslampe geprüft.

Die Messung erfolgte so, daß bei einer beliebigen Temperatur des Ofens das Rohr eingeschaltet wurde bei der kleinsten gemessenen Stromstärke (0,5 Amp.). Sofort nach erfolgter Ablesung wurde die nächsthöhere Stromstärke eingestellt und das Rohr abgeschaltet. Nach einigen Minuten, nachdem die Temperatur sich wieder ausgeglichen hatte, wurde wieder eingeschaltet und die nun eingestellte Stromstärke gemessen usw. Wenn alle sechs Stromstärken (0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5, 1,8) durchgemessen waren, wurde die Ofentemperatur erhöht. Eine Meßreihe dauerte ungefähr 8 Stunden. Die Messung erstreckt sich auf das Dampfdruckgebiet von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Bei kleineren Dampfdrucken konnte nicht gemessen werden, da die Glaswand gefährdet war durch die Überhitzung infolge des Energieverbrauches an der Kathode durch den hohen Kathodenfall. Besonders bei dem niedrigen Edelgasdruck von 0,1 mm Ne war der Kathodenfall bei kleinen Stromstärken sehr hoch. Die Messung bei höheren Natriumdrucken war nicht möglich, da das Glas die hohe Temperatur nicht aushielt, ohne stark zu bräunen. Die Röhren wurden zwar bei 400° C ausgeheizt, aber einen längeren Betrieb während der Meßreihe bei dieser hohen Temperatur vertrug das Glas nicht. Der Dampfdruck stellt sich ein nach der Temperatur des gekühlten Ansatzes, da aber die Temperatur des Entladungsrohres selbst ungefähr 50° höher sein sollte, war die Grenze der Temperatur gerade erreicht.

II. Ergebnisse.

Die Versuche haben ergeben, daß die gesuchte Übereinstimmung mehrerer gleichgebauter Röhren zu erzielen ist, und zwar mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$. Es sind zweimal zwei Röhren gebaut worden, die diese Übereinstimmung zeigten. Die beiden Röhrenpaare waren voneinander konstruktiv etwas verschieden, so daß sie nicht miteinander vergleichbar waren, jedoch zeigte jedes Paar für sich die Übereinstimmung. Zu den zuletzt gemessenen Röhren (Rohr 16 und 17) gehört noch eine dritte Röhre (Nr. 15), von der drei Meßwerte aufgenommen wurden; das Rohr wurde

aber aus äußeren Gründen zerstört, so daß es nicht mehr weiter gemessen werden konnte. In Fig. 3a bis 3c sind die Meßwerte dieses letzten Paares sowie die drei Werte des zerstörten Rohres eingetragen. Es sind aufgetragen für eine bestimmte Stromstärke die relativen Intensitäten in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Die ausgezogene Linie ist die aus den Meßwerten gemittelte Kurve. Die gestrichelten Linien sind die am weitesten zulässigen Abweichungen von $\pm 2\%$.

Man sieht, daß die Meßwerte alle innerhalb des zulässigen Bereiches liegen. Am günstigsten ist die Kurve für 1,5 Amp., da hier die Abweichungen vom Mittelwert am kleinsten sind.

Deutlich zu sehen ist, daß die Streuungen beider Röhren unsystematisch um den Mittelwert herum liegen, daß also die Streuungen in kleinen unsystematischen Änderungen des Lichtstromes jedes einzelnen Rohres begründet sind. Über die Gründe, die diese Streuungen wahrscheinlich hervorrufen, und wie sie vielleicht behoben werden können, siehe den folgenden Abschnitt.

Die gewünschte relative Unabhängigkeit von der Stromdichte ist sehr gut realisiert. In Tabelle 1 sind zwei Beispiele gegeben für die Unabhängigkeit der Lichtstärke von der Stromstärke, bei konstantem Dampfdruck.

Tabelle 1.

Dampfdruck	Stromstärke	Relative Lichtstärke
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$ mm	0,8	61,0
	1,0	62,0
	1,2	62,3
	1,5	62,0
$1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm	0,8	72,4
	1,0	72,8
	1,2	72,4
	1,8	71,6

Dieses Verhalten ist im Dampfdruckgebiet zwischen $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ das gleiche, so daß also auf kleine Ungenauigkeiten bei der Strommessung keine Rücksicht genommen zu werden braucht.

Die Messung der absoluten Intensität der D-Linienstrahlung bei 1,5 Amp. und $7 \cdot 10^{-3}$ mm ergab eine Lichtstärke von 79,5 HK bei einer leuchtenden Fläche von 0,79 cm², d. h. eine Leuchtdichte von 101 HK/cm². Die Messung erfolgte mit einer absolut geeichten Selensperrschichtzelle.

Um die monochromatische Strahlung der Na-Entladung zur Photometrierung von weißen oder andersfarbigen Lichtquellen zu benutzen,

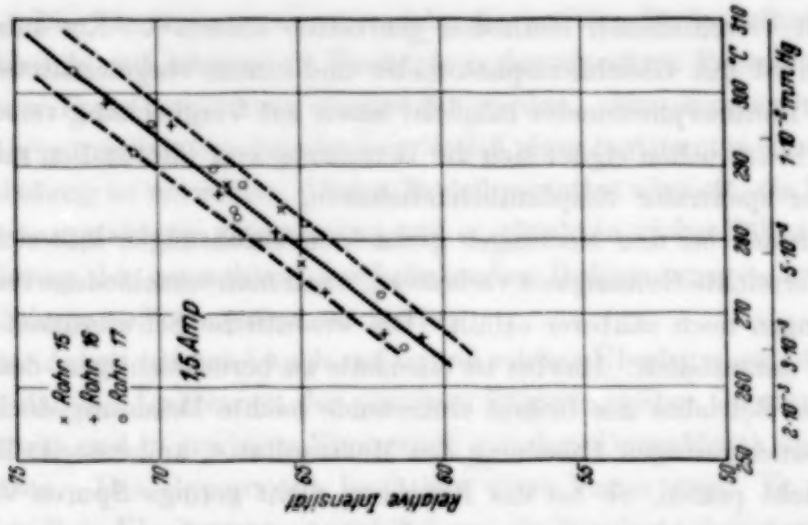


Fig. 3c.

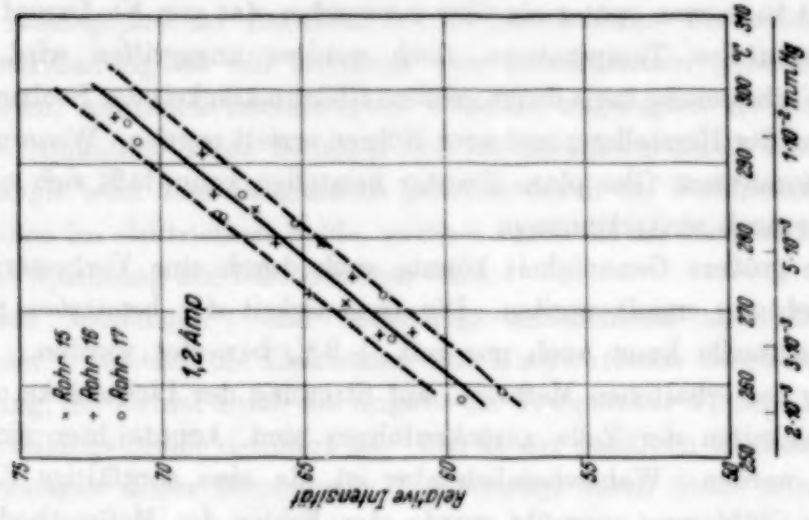


Fig. 3b.

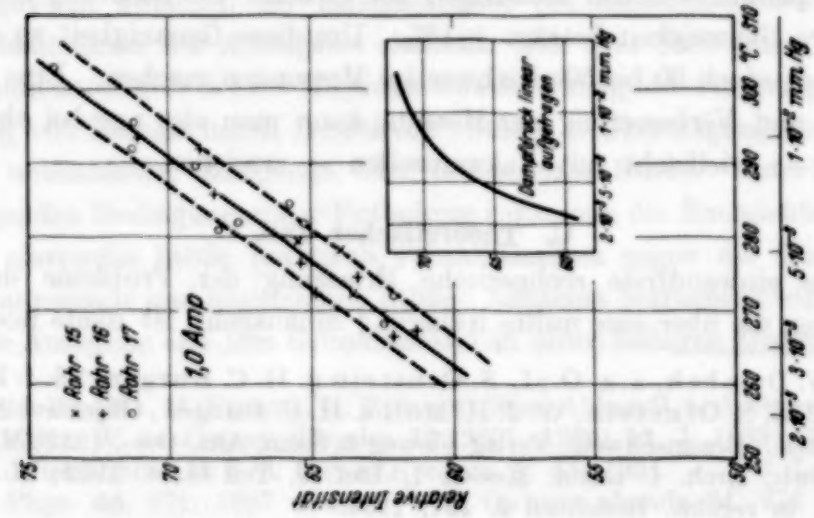


Fig. 3a.

kann mit verschiedenen Methoden gearbeitet werden[1]). Ein subjektiver Vergleich ist mit Gleichheitsphotometer und einem vorgeschalteten Filter oder mit Flimmerphotometer möglich; besser zur Vergleichung verschiedenfarbiger Lichtquellen eignet sich die Benutzung von Photozellen mit genau bekannter spektraler Empfindlichkeitskurve.

Nach den bei den Messungen gemachten Erfahrungen läßt sich sicher noch die erreichte Genauigkeit verbessern, wenn man verschiedene technische Bedingungen noch sauberer erfüllt. Die wesentliche Schwierigkeit scheint das Glas darzustellen. Hierbei ist einerseits zu berücksichtigen, daß die im Laufe des Betriebes des Rohres eintretende leichte Bräunung doch Anlaß gibt zu einer geringen Fälschung des Meßresultates, andererseits läßt sich bisher nicht prüfen, ob bei der Bräunung nicht geringe Spuren von Verunreinigungen aus dem Glase treten, die die Lichtstärke schon beeinflussen. Vielleicht kann man später ein Glas verwenden, das von Na-Dampf bei den hohen benutzten Temperaturen noch weniger angegriffen wird. Eine weitere Verbesserung kann durch größere Gleichmäßigkeit der Beobachtungsfenster bei der Herstellung mehrerer Röhren erzielt werden. Wenn man erst aus natriumfestem Glas plane Fenster herstellen kann, läßt sich sicherlich auch hier noch weiterkommen.

Eine größere Genauigkeit könnte auch durch eine Verbesserung der Meßeinrichtung erzielt werden. Die Genauigkeit der benutzten S. A. F.-Sperrschichtzelle kann auch nur mit $\pm 2\%$ bewertet werden. Ob die Streuung der erhaltenen Meßwerte auf Streuung der Lichtstärke oder auf Ungenauigkeiten der Zelle zurückzuführen sind, konnte hier nicht entschieden werden. Wahrscheinlich aber ist, da eine sorgfältige Kontrolle mit einer Glühlampe ausgeübt wurde, der Fehler der Meßmethode klein. Die bei photometrischen Messungen bei visueller Beobachtung bestenfalls erzielbare Genauigkeit beträgt $\pm 1\%$. Um diese Genauigkeit zu erzielen, muß man jedoch 50 bis 60 gleichwertige Messungen machen. Eine Vereinfachung und Verbesserung der Messung kann man also nur bei objektiver Messung — vielleicht mit Vakuumzellen — erreichen.

C. Theoretischer Teil.

Eine einwandfreie rechnerische Erfassung der Probleme der Gasentladung, die über eine nullte Näherung hinausgeht, ist heute noch nicht

[1]) W. Dziobek, a. a. O.; L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **76**, 777, 1932; L. S. Ornstein, W. J. H. Moll u. H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Braunschweig, Verlag Vieweg & Sohn, Akt.-Ges., 1932; M. Pirani u. O. Reeb, Arch. f. techn. Messen **1**, Lief. **9**, Teil 44/34, 1932; M. Pirani, D. Phys. in regelm. Berichten **2**, 127, 1934.

möglich. Die Elementarprozesse, welche die positive Säule aufbauen, sind sehr zahlreich und können als Funktionen der einzelnen Parameter in geschlossener Form nur schwer dargestellt werden. Aus diesem Grunde ist es meist nur möglich, ein qualitatives Modell einer bestimmten Erscheinung der Entladung zu entwerfen. Dieses Modell gestattet aber oft, die Vorgänge des Plasmas qualitativ zu verstehen und es erlaubt in vielen Fällen — unter Beobachtung der gemachten einschränkenden Bedingungen — erstaunlich gut realisierbare Voraussagen zu treffen.

Diese Arbeit entstand auch auf Grund solcher Überlegungen, die darauf führten, daß der Lichtstrom der positiven Säule in weiten Grenzen von der Stromstärke und in gewissem Sinne auch von dem Dampfdruck unabhängig sein müßte. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Es sollen im folgenden diese Überlegungen angeführt und die Resultate diskutiert werden.

1. Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke. Die positive Säule der Gasentladung ist ein Gemisch von verschiedenen „Gasen“[1]), von Elektronen, normalen unangeregten Atomen, angeregten Atomen, Ionen und Lichtquanten. Diese befinden sich im Energieaustausch miteinander. Die Energie wird dem Gasgemisch geliefert durch die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Felde, welches durch die an der positiven Säule liegende Spannung aufrecht erhalten wird.

Nach Messungen[2]) und neuerdings anscheinend auch theoretisch begründet[3]), besitzen die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, die formal durch die Angabe der Temperatur T_e im Exponenten der Verteilungsformel definiert ist. Das in der positiven Säule befindliche Elektronengas dieser Temperatur T_e überträgt durch Stöße seine Energie dem Atomgas, d. h. es „heizt“ das Atomgas „auf“, wobei sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Energieabgabe des Elektronengases und der Energieaufnahme des Atomgases einstellt. Bei dem Stoß eines Elektrons mit einem Atom gibt es zwei Möglichkeiten der Energieübertragung: 1. Übertragung von Energie durch „elastische“ Stöße, 2. Übertragung von Energie durch unelastische, anregende oder ionisierende Stöße. Unter den hier vorliegenden Bedingungen der Entladung kann man die Energieübertragung durch elastische Stöße praktisch vernachlässigen gegen die Übertragung durch anregende und ionisierende Stöße. Zunächst betrachten wir den Fall, daß die Anregung aus dem Grundzustand in einen höheren Zustand erfolgt,

[1]) H. Krefft, M. Pirani, R. Rompe, Wiss. Abhandl. a. d. Osram-Konzern **2**, 24, 1931; W. de Groot, Physica **12**, 2801, 1932; **13**, 1, 1933; R. Rompe, Techn.-Wiss. Abhandl. a. d. Osram-Konzern **3**, 44, 1934. — [2]) I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927 u. a. — [3]) D. Gabor, ebenda **84**, 474, 1933.

es tritt dann durch die Anregung eine Anreicherung höherer Zustände ein; unter „Aufheizung" ist in diesem Falle also zu verstehen, daß die Konzentration der angeregten Atome zunimmt. Rein formal kann man hier den Begriff der „Termtemperatur" T einführen, die gegeben ist durch den Exponenten der Boltzmann-Formel bei einem gegebenen Konzentrationsverhältnis von angeregten Atomen zu unangeregten Atomen

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{h\nu}{kT}};$$

dabei ist N die Anzahl unangeregter Atome, N^* die Anzahl angeregter Atome. Die Zunahme der Konzentration der angeregten Atome bedeutet also eine Erhöhung der Temperatur, wobei von vornherein für T durch die Temperatur der Elektronen T_e eine obere Grenze gegeben ist.

Die Anreicherung des angeregten Niveaus wird aber teilweise wieder rückgängig gemacht durch den Ausfall an angeregten Atomen durch Ausstrahlung der Resonanzlinien und Rückkehr des Atoms in den Grundzustand. Das sich einstellende Gleichgewicht ist gegeben durch den Wirkungsquerschnitt der anregenden Stöße einerseits und die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges in den Grundzustand unter Ausstrahlung andererseits.

Man kann für die Zahl der angeregten Atome ansetzen:

$$N \cdot N_e \cdot S_1 = N^* \cdot A; \tag{1}$$

dabei sind N die Anzahl von normalen Atomen, N_e die Anzahl von Elektronen, $S_1 = \int_0^\infty v \cdot \mu(v) \cdot q_1(v) \cdot \mathrm{d}v$ der über die ganze Maxwell-Verteilung $\mu(v)$ integrierte Wirkungsquerschnitt für die Anregung $q_1(v)$, N^* die Anzahl von angeregten Atomen, A die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges vom angeregten Zustand in den Grundzustand.

Ein stationäres Gleichgewicht erhält man, wenn

$$\frac{N^*}{N} = \frac{A}{N_e S_1} \leqq e^{\frac{h\nu}{kT}}.$$

Aus (1) erhält man, unter der Bedingung, daß keine Reabsorption der emittierten Quanten eintritt, die Intensität durch Multiplikation mit $h\nu$

$$I_\nu = N^* \cdot A \cdot h \cdot \nu.$$

Aus der Formel (1) sieht man, daß Konzentration der angeregten Atome der Stromdichte proportional ist.

Diese Überlegungen der Proportionalität von Lichtstrom und Strahlung stimmen nur solange mit der Erfahrung überein[1]), als man bei sehr kleiner Stromdichte (einige mA) arbeitet; bei hoher Stromdichte (großes N_e) steigt die Intensität sehr viel langsamer an. Die Erklärung dafür ist folgende: Wenn man die Zahl der Elektronen steigert, wird die Häufigkeit eines Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem bereits angeregten Atom größer. Hierbei erfolgt einerseits stufenweise Anregung nach höheren Niveaus; andererseits kann ein angeregtes Atom beim Stoß mit einem Elektron diesem seine Energie als kinetische Energie übertragen, es erfolgt ein Stoß zweiter Art und keine Ausstrahlung der Resonanzlinien[2]).

Der Gleichung (1) muß also noch ein Term hinzugefügt werden, der diese Prozesse mit berücksichtigt.

$$N \cdot N_e \cdot S_1 = N^* \cdot A + N^* \cdot N_e S_2; \tag{2}$$

$$\begin{aligned} J_\nu = h\nu \cdot N^* \cdot A &= h\nu \cdot N \cdot N_e \cdot S_1 - h\nu_1 \cdot N^* \cdot N_e \cdot S_2 \\ &= (h\nu \cdot S_1 \cdot N - h\nu_1 \cdot N^* \cdot S_2)\, N_e; \end{aligned} \tag{3}$$

dabei ist

$$S_2 = \int_0^\infty v \cdot \mu(v) \cdot q_2(v)$$

der über die ganze Maxwell-Verteilung integrierte Wirkungsquerschnitt $q_2(v)$ für stufenweise Anregung und Stöße zweiter Art.

In dieser Gleichung sind höhere Glieder, die etwa eine „Nachfüllung von oben" berücksichtigen, vernachlässigt.

Für kleine N_e geht (3) in (1) über; man erhält eine stromproportionale Abhängigkeit der Intensität der Resonanzlinien. Wenn man bei größerem N_e den zweiten Term der sekundären Prozesse nicht mehr vernachlässigen kann, erhält man einen weniger als proportionalen Anstieg der Intensität (siehe Fig. 4), der einem Sättigungswert zustrebt.

Hierbei ist die obere Grenze der Intensitätssteigerung gegeben durch die Elektronentemperatur T_e, denn für den Fall des thermischen Gleichgewichtes zwischen Atom- und Elektronengas nimmt der Term die Temperatur des Elektronengases an.

2. Abhängigkeit der Intensität vom Dampfdruck. Die bisher angenommenen Voraussetzungen gelten für jede positive Säule mit optisch unendlich dünner Schicht. In dem in dieser Arbeit untersuchten Fall

[1]) M. Pirani, ZS. f. techn. Phys. **11**, 482, 1930; R. Rompe, a. a. O.; M. J. Druyvesteyn, Phys. ZS. **33**, 822, 1932; F. Mohler, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 25, 1932. — [2]) H. Krefft, M. Reger u. R. Rompe, ZS. f. techn. Phys. **14**, 242, 1933.

müssen aber noch einige Einschränkungen bzw. Erweiterungen vorgenommen werden, da es sich hier um optisch fast „schwarze" Schichten handelt. Es sei hier der Fall betrachtet, daß im Gegensatz zu (1) die Entladungsschicht so lang und die Dampfdichte so groß ist, daß ein ausgestrahltes Quant auf dem Wege zum Beobachtungsfenster mindestens einmal absorbiert wird. Für den Beobachter wird es also erscheinen, als ob das Quant von der Stelle der Absorption gestrahlt wird. Wenn die Dampfdichte so groß ist, daß alle Quanten aus den hinteren Entladungsschichten einmal absorbiert werden, wird die beobachtete Schicht also kürzer erscheinen. Das bedeutet aber, daß die Schicht in diesem Wellenlängenbereich bereits undurchsichtig ist, daß man also schwarze Strahlung der Wellenlänge der

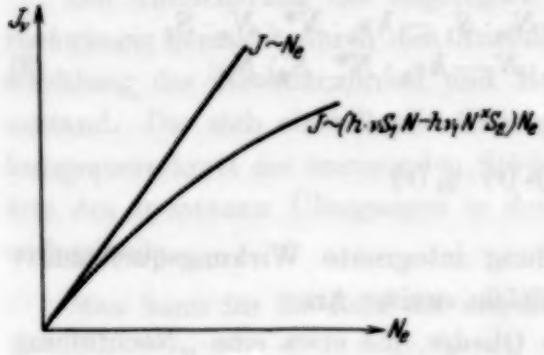


Fig. 4.

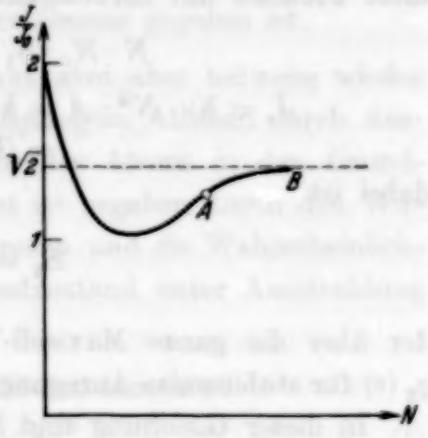


Fig. 5.

Resonanzlinien erhält. Eine weitere Vergrößerung der Schichtlänge würde also dann keine Intensitätssteigerung mehr bedeuten; ein solches Verhalten wurde aber gerade für das vorliegende Problem der Normallampe gefordert.

Aus der Kombination der beiden bisherigen Überlegungen läßt sich feststellen, daß der Term sich durch Stöße mit Elektronen von der Temperatur T_e aufheizt, und zwar auf eine Temperatur T, die höchstens gleich T_e sein kann. Hat man eine dünne Schicht, so ist die Strahlung also gegeben durch die Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur T_e im Spektralbereich der emittierten Linien, multipliziert mit dem Absorptionskoeffizienten der emittierenden Schicht. Ist die Schicht undurchsichtig, d. h. genügend dick, dann ist der Absorptionskoeffizient gleich 1 und die Strahlung nähert sich der des schwarzen Körpers der Temperatur T_e an. Dieser einfache Fall einer Sättigung bei steigender Schichtdicke entspricht nicht dem experimentell beobachteten Verhalten. Es muß noch ein weiterer Punkt beobachtet werden, der die Verhältnisse etwas kompliziert.

Bisher war stillschweigend für die Überlegungen angenommen worden, daß die in der Schicht absorbierte Linie die natürliche Linienform hat, denn nur dann gelten die vorherigen Überlegungen[1]); es muß aber noch berücksichtigt werden, daß bei Schichtverlängerung eine Linienverbreiterung eintritt. Dadurch ist wohl für die Linienmitte die Schicht schwarz, nicht aber für die Ränder der Linie; eine Schichtverlängerung ergibt also immer noch eine Intensitätssteigerung der Gesamtstrahlung.

Durch die Überlagerung dieser beiden Effekte der Sättigung der Intensität der Linienmitte und der Schichtverbreiterung der Linie ergibt sich ein Verlauf der Intensität mit zunehmendem Dampfdruck, wie er experimentell gefunden wurde[2]) (Fig. 5).

Ist bei sehr kleiner Teilchenzahl, bei der noch keine Reabsorption auftritt, die Intensität J_0, so wird bei Verdoppelung der Teilchenzahl die Intensität $J = 2J_0$, $J/J_0 = 2$. Erhöht man nun den Dampfdruck, so nimmt wegen der einsetzenden Reabsorption das Verhältnis J/J_0 langsam fast bis auf 1 ab, um dann, wenn der Effekt der Linienverbreiterung stärker wird, wieder anzusteigen und sich asymptotisch dem Wert $\sqrt{2} = 1{,}4$ zu nähern.

Hinsichtlich der Verbreiterung der Linien ist eine Verlängerung der Schicht gleichwertig der Steigerung der Dampfdichte[3]), so daß in dieser Hinsicht die Überlegungen auch stimmen für das vorliegende Entladungsrohr, dessen Säulenlänge festliegt.

In dem in dieser Arbeit vorliegenden Falle der positiven Säule steigt, wie das Experiment unter den gegebenen Bedingungen der Stromstärke und des Dampfdruckes zeigt, die Intensität ungefähr proportional dem Logarithmus des Dampfdruckes (siehe Fig. 3a bis 3c).

Wenn man die obigen Überlegungen der Schichtverbreiterung auf die hier betrachtete Entladung anwenden darf, so kann man den experimentellen Befund vielleicht folgendermaßen erklären: Das Gebiet der Messung liegt ungefähr beim Kurvenpunkt A in Fig. 4. Der Dampfdruck ist noch nicht genügend groß, um in das Sättigungsgebiet (B) zu kommen, kann aber — wie oben angegeben — aus technischen Gründen nicht weiter gesteigert werden. Die geringe Veränderung der Intensität bei kleinen Temperaturschwankungen kann also vorläufig nicht

---

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **71**, 301, 1931. — [2]) G. L. Gouy, Ann. chim. phys. **18**, 5, 1879; H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; W. Schütz, a. a. O. — [3]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, Verlag Jul. Springer, 1928. S. 87.

beseitigt werden. In dem Falle, daß man Glas herstellen kann, das bei noch höheren Temperaturen natriumbeständig ist, kann man aber hoffen, in ein Gebiet stärkerer Sättigung zu gelangen.

3. Verminderung der Intensität durch Selbstumkehr. Außer den beiden diskutierten Phänomenen: 1. Sättigung der Resonanzlinienintensität bei Stromerhöhung und 2. Annäherung an eine Sättigung bei Erhöhung der Dampfdichte, kann man mit dem Modell des Plasmas noch einen Effekt erklären, der wesentlich die Intensität beeinflußt, die Selbstumkehr der Linien.

Es war bisher stillschweigend immer angenommen, daß die Verteilung der angeregten Atome und die Elektronenkonzentration im ganzen Entladungsrohr dieselbe ist. Experimentell läßt sich aber ein solcher Zustand nicht realisieren, da jedes Plasma irgendwie begrenzt ist. An der Begrenzung aber ist die Konzentration der angeregten Atome immer Null. Dieser Abfall der Elektronenkonzentration zur Wand hin bedeutet, daß die „Termtemperatur" des $2\,p_{1,2}$-Niveaus zur Wand hin abnimmt. Vor der mittleren „heißen" Entladungsschicht befindet sich eine „kältere" Schicht, die nach dem Kirchhoffschen Gesetz einen Teil der Quanten, die aus der Mitte heraustreten, absorbiert. Bei einer Reabsorption der Lichtquanten bei Erhöhung des Druckes wurde die Linie verbreitert, ohne daß die Linie selbstumgekehrt war. Bei der Reabsorption durch die kältere Entladungsschicht wird aber die Mitte der Linien absorbiert und von den nunmehr angeregten Atomen in den ganzen Raum kugelsymmetrisch gestrahlt. Dadurch wird die Intensität der Linienmitte in der Beobachtungsrichtung verringert. Das bedeutet, daß die Gesamtintensität nicht den Grenzwert der Intensität des schwarzen Körpers der Temperatur T_e, der vorher angegeben war, erreichen kann, sondern immer darunter bleiben muß. Wie groß die relative Reabsorption der Linienmitte ist, hängt sehr von den gegebenen Entladungsbedingungen (Stromstärke, Rohrdurchmesser, Wandeinflüsse) ab.

Für den Fall planparalleler Wände hat de Groot[1]) die Reabsorption und Selbstumkehr durch die abfallende Konzentration der angeregten Atome berechnet. In unserem Falle ist der geometrische Aufbau der positiven Säule zu kompliziert — die Entladung umspült das runde Fenster —, daß man nur mit Vorsicht die de Grootschen Rechnungen qualitativ übertragen kann. In großen Zügen stimmt aber der experimentelle Befund mit den Ergebnissen von de Groot überein.

[1]) W. de Groot, a. a. O.

Ein Punkt sei noch kurz erwähnt: Experimentell hat sich gezeigt, daß mit steigender Stromstärke (bei Übergang von 1,5 auf 2 Amp.) die Intensität der D-Linien bei allen benutzten Dampfdrucken ein wenig abfällt (siehe Tabelle 1), während bis zu 1,5 Amp. die Intensität stieg. Der Effekt ist durchaus reell und außerhalb der Meßfehler. Er ist sicherlich so zu erklären, daß die bisher gemachte Annahme der Unabhängigkeit der Elektronentemperatur von der Stromstärke nicht genau stimmt, sondern daß die Elektronentemperatur in Wirklichkeit mit steigendem Strom langsam abfällt[1]). Deshalb erreicht die Intensität nicht eine Sättigung, sondern fällt nach Erreichung eines Maximums wieder etwas ab.

D. Zusammenfassung.

Bisher hergestellte Normalien der Lichteinheit haben keine genügend große Genauigkeit. Es wird der Versuch gemacht, Herstellungsvorschriften für ein Gasentladungsrohr auszuarbeiten, die es ermöglichen, mehrere Röhren gleicher Konstruktion so zu betreiben, daß die Lichtstärke nicht mehr als $\pm 2\%$ um den angegebenen Wert schwankt. Natriumröhren eignen sich für diesen Zweck besonders gut. Die Röhren werden so betrieben, daß kleine Änderungen der Dampfdichte und der Stromstärke einen möglichst kleinen Einfluß auf die Lichtstärke haben. Der experimentelle Befund zeigt, daß diese Bedingungen ziemlich gut erfüllt sind. Bei den erreichbaren Genauigkeiten bei der Einstellung des Dampfdruckes und der Stromstärke erhält man Lichtstärkeschwankungen von $\pm 2\%$. Es werden die Möglichkeiten weiterer Verbesserungen besprochen.

Im zweiten theoretischen Teil wird untersucht, wieweit man durch Aufstellung eines Modelles der positiven Säule die Vorgänge, die die Entladung in dem Plasma bestimmen, erklären kann. Die Sättigung der Strahlungsintensität bei steigender Stromstärke ist einleuchtend; ebenso kann man den experimentellen Befund der Veränderung der Lichtstärke bei Erhöhung der Dampfdichte erklären. Einige weitere Effekte (Linienverbreiterung, Reabsorption) gehen in die Überlegung mit ein.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Pirani durchgeführt worden. Ihm danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine stete Förderung. Die Studienges. f. elektr. Beleuchtung (Osram Konzern) stellte die Mittel zur Verfügung. Den Herren Dr. Reger und Dr. Rompe danke ich für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen.

[1]) M. J. Druyvesteyn, Physica **1**, 14, 1933.

Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Januar 1935.)

Aus den früher veröffentlichten Tabellen über das extrem ultraviolette Vakuumfunkenspektrum von Sauerstoff wurden 15 Linien als Verunreinigungen ausgemerzt. — Die Analyse von O IV, O III und O II wurde ergänzt. Dabei wurden in O III 29 Linien klassifiziert und 6 Quintetterme bestimmt. In O II wurden 16 Linien als Kombinationen mit 11 neuen Termen mit der Grenze $2s\,2p^3\,{}^5S$ identifiziert. Außerdem wurde die Klassifizierung von $3d - 4f$ und $\overline{3d} - \overline{4f}$ etwas modifiziert.

Bei einem Vergleich des Vakuumfunkenspektrums von Li F mit früher veröffentlichten[1]) Aufnahmen des Sauerstoffspektrums im extremen Ultraviolett ergab sich, daß einige früher dem Sauerstoff zugeschriebene Linien, im Li F-Spektrum dieselbe oder sogar etwas größere Intensität hatten, während das Sauerstoffspektrum im übrigen in der Li F-Aufnahme bedeutend schwächer war. Diese Linien, die als Verunreinigungslinien von einstweilen unbekanntem Ursprung aufzufassen sein dürften, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und mit „imp." gekennzeichnet. Außerdem enthält Tabelle 1 eine Gruppe von Kaliumlinien, λ 382 bis 403, die früher irrtümlicherweise unter die Sauerstofflinien aufgenommen worden waren. Durch diese Ausmerzung verschwindet ein wesentlicher Teil der nicht klassifizierten Linien in der Sauerstofftabelle. Vier von diesen Linien waren jedoch früher vorschlagsweise mit Termkombinationen in O V, O IV und O III identifiziert worden[2]); diese Klassifizierungen fallen somit weg. Die aus den früher veröffentlichten Termtabellen[3]) hiernach zu streichenden Terme sind $5s\,{}^2S$ in O IV sowie $\overline{3d'}\,{}^1F$ und $\overline{3d'}\,{}^1D$ in O III.

Tabelle 1. Linien fremder Elemente in der Tabelle über das extrem ultraviolette Sauerstoffspektrum.

I	λ		I	λ		I	λ	
0	167,485	imp.	2	185,455	imp.	0	387,805	*K*
1	168,538	imp.	1	186,602	imp.	0	390,115	*K*
1 *d*	168,756	imp.	0^+	188,478	imp.	0	390,573	*K*
0	183,139	imp.	1^- *d*	382,214	*K*	0	393,150	*K*
1	185,213	imp.	1 *d*	382,903	*K*	1	403,788	*K*

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **85**, 85, 1933. — [2]) B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934. — [3]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **84**, 746, 1933.

Tabelle 2. O IV.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination	Terme		
0	3492,24	28 626,7	$\overline{3s'}\ {}^2P_1 - \overline{3p'}\ {}^2D_2$	Grenze: $2p^2\ {}^1D_2$ (− 231 722)		
1	3489,84	28 646,4	$P_2 - D_3$	$\overline{3s''}\ {}^2D_2$	24 304	
	λ_{vac}			${}^2D_3$	24 290 *14*	2,6188
2	279,456	357 838	$2p''\ {}^2P - \overline{3d''}\ {}^2D$			
1 *d*	269,559	370 976*	$2p''\ {}^2P - \overline{3d''}\ {}^2S$	$\overline{3p''}\ {}^2F$	— 486	2,7497
0	255,302	391 693†	$2p''\ {}^2D - \overline{3d''}\ {}^2D$			
6 *d*	252,581	395 913*	$2p''\ {}^2D_2 - \overline{3d''}\ {}^2F_3$	$\overline{3d''}\ {}^2S_1$	— 35 601	2,9788
	252,550	395 961	$D_3 - F_4$	${}^2P_1$	— 29 015 *83*	
1+	251,148	398 172	$2p''\ {}^2D_3 - \overline{3d''}\ {}^2P_2$	${}^2P_2$	— 28 932	2,9424
1	251,114	398 226	$D_2 - P_1$	${}^2D$	— 22 463	2,8966
1 *d*	200,827	497 941	$2p'\ {}^2D - \overline{3p''}\ {}^2F$	${}^2F_3$	— 26 702	
0 *d*	153,162	652 903	$2p\ {}^2P_2 - \overline{3d''}\ {}^2P$	${}^2F_4$	— 26 721 *19*	2,9266

* Früher als $2p'\ {}^2D - 4p\ {}^2P$ bzw. $2p'\ {}^2D - 4f\ {}^2F$ gedeutet. — † Auch O III.

Tabelle 3. O III.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination
2	†3383,85	29 543,69	$3p'\ {}^5P_3 - 3d'\ {}^5D_2$
(1)	*3376,82	29 605,16	$P_1 - D_1$
1	3215,97	31 058,8	$3p'\ {}^3D_3 - 3d'\ {}^3D_3$
00	3095,81	32 292,3	$3p'\ {}^5D_4 - 3d'\ {}^5D_3$
0	3084,63	32 409,4	$D_3 - D_2$
1	3083,65	32 419,7	$D_3 - D_3$
0	3075,95	32 500,9	$D_3 - D_4$
0	3075,19	32 508,9	$D_2 - D_2$
00	3074,68	32 514,3	$D_2 - D_1$
0	3074,15	32 519,9	$D_2 - D_3$
0	3068,68	32 577,9	$D_1 - D_2$
00	3068,06	32 584,4	$D_1 - D_0$
00	3065,01	32 616,9	$D_0 - D_1$
00 *n*	†2492,2	40 113	$3d'\ {}^5D_2 - 4p'\ {}^5D_1$
00	†2489,0	40 165	$D_3 - D_2$
00 *n*	†2488,3	40 176	$D_{24} - D_{23}$
0	†2482,60	40 268,2	$D_2 - D_3$
0	†2454,21	40 734,0	$3d'\ {}^5P_2 - 4p'\ {}^5P_1$
0 *n*	†2429,65	41 145,7	$3d'\ {}^5D_1 - 4p'\ {}^5P_1$
1 *n*	†2429,35	41 150,8	$D_2 - P_1$
0 *n*	†2426,35	41 201,7	$D_2 - P_2$
00	†2288,36	43 685,9	$3d'\ {}^5F_2 - 4p'\ {}^5D_1$
00	†2288,12	43 690,5	$F_3 - D_2$
(0)	*2286,40	43 723,4	$F_1 - D_1$
00 *n*	†2285,07	43 749	$F_2 - D_2$
	λ_{vac}		
0	659,538	151 621,3	$2p'\ {}^3P_1 - 3p\ {}^3D_2$
1	658,758	151 842,3	$P_2 - D_3$
00	574,065	174 196,3	$2p'\ {}^3D_3 - 3p\ {}^3D_3$
0	554,275	180 415,9	$2p'\ {}^3D_3 - 3p\ {}^3P_2$

Terme:

$3d'\ {}^5D_0$	45 476,5
${}^5D_1$	45 480,1
${}^5D_2$	45 484,2
$4p'\ {}^5P_1$	4 333,4
${}^5D_1$	5 370,5
${}^5D_2$	5 308,3

* λ Mihul. — † λ Fowler.

Tabelle 4. Identifizierung des $2s\,2p^3\,(^5S)$-Systems in O II.

I	λ^*_{Luft}	ν	Kombination	Terme			
4	4469,41	22 368,06	$3s'\ ^6S_3 - 3p'\ ^6P_2$	Grenze: $2s\,2p^3\ ^5S$ (− 59 987)			
4	4467,83	22 375,97	$S_3 - P_3$	$3s'\ ^6S_3$	38 155,4		2,1148
4	4465,45	22 387,89	$S_3 - P_4$	$4s'\ ^6S_3$	− 15 298,3		3,1340
4	4146,06	24 112,48	$3p'\ ^6P_4 - 3d'\ ^6D_5$	$3p'\ ^6P_2$	15 787,51		
0	4145,92	24 113,36	$P_4 - D_4$	$^6P_3$	15 780,05	*7,46*	
2	4143,76	24 125,91	$P_3 - D_4$	$^6P_4$	15 767,50	*12,55*	2,4071
1	4143,55	24 127,14	$P_3 - D_3$				
0	4142,27	24 134,60	$P_2 - D_3$	$3d'\ ^6D_1$	− 8 348,91		
1	4142,08	24 135,70	$P_2 - D_2$	$^6D_2$	− 8 348,21	*− 0,70*	
0	4141,96	24 136,40	$P_2 - D_1$	$^6D_3$	− 3 347,11	*− 1,10*	
				$^6D_4$	− 8 345,88	*− 1,23*	
2	3218,10	31 065,29	$3p'\ ^6P_4 - 4s'\ ^6S_3$	$^6D_5$	− 8 345,00	*− 0,88*	2,9153
1	3216,76	31 078,23	$P_3 - S_3$				
0	3216,08	31 084,80	$P_2 - S_3$	$3s'\ ^4S_2$	28 568,7		2,2263
	λ_{vac}						
00	741,293	134 899,5	$2p'\ ^4P_1 - 3s'\ ^4S_2$				
0	740,838	134 982,3	$P_2 - S_2$				
1	739,949	135 144,5	$P_3 - S_2$				

* Langwellige Linien nach Mihuls Messung.

Tabelle 5. Neue Klassifizierung von $4f$- und $\overline{4f}$-Termen in O II.

I	λ^*	ν	Kombination	Terme		
2 *d*	4489,47	22 268,1	$3d\ ^2P_1 - 4f\ ^2D_2$	$4f\ ^2D_2$	27 738,7	(früher $^4D_2$)
2 *d*	4488,17	22 274,6	$\overline{3d}\ ^2P_2 - \overline{4f}\ ^2D_2$	$^4D_2$	27 672,2	
0 *d*	4476,08	22 334,7	$3d\ ^2P_1 - 4f\ ^4D_2$	$^4D_3$	27 737,8	(früher $^4D_2$)
0 *d*	4343,36	23 017,2†	$\overline{3d}\ ^2D_3 - \overline{4f}\ ^2D_3$	$^4G_3$	27 795,1	(früher $^4D_3$)
0 *d*	4315,35	23 166,6†	$3d\ ^4D_2 - 4f\ ^4D_1$ $3d\ ^4D_1 - 4f\ ^4D_2$			
1 *d*	4308,96	23 201,0	$3d\ ^4D_1 - 4f\ ^4D_1$	$\overline{4f}\ ^2D$	7 484,6	
0 *d*	4303,06	23 232,8	$\overline{3d}\ ^2G_4 - \overline{4f}\ ^2G_4$	^2G	7 709,6	
0 *d*	4302,81	23 234,2	$\overline{3d}\ ^2G_5 - \overline{4f}\ ^2G_5$			
2 *d*	4282,82	23 342,6†	$3d\ ^4P_2 - 4f\ ^4D_2$			
0 *d*	4096,18	24 406,1	$3d\ ^4F_3 - 4f\ ^4G_3$			
4 *d*	4087,14	24 460,1	$3d\ ^4F_2 - 4f\ ^4G_3$			
2 *d*	4061,00	24 617,6	$\overline{3d}\ ^2F_3 - \overline{4f}\ ^2G_4$			
3 *d*	4060,60	24 620,0	$\overline{3d}\ ^2F_4 - \overline{4f}\ ^2G_5$			

† Auch für eine andere Kombination verwendet. — * λ nach Mihul.

Hinsichtlich O IV hat sich beim Vergleich mit[1]) F V ergeben, daß der als $3\,s''\,^2P$ angegebene Dubletterm zufolge seiner Größe und Aufspaltung richtigerweise mit $\overline{3\,s''}\,^2D$ mit der Grenze $2\,p^2\,^1D$ zu indentifizieren ist. Es liegt auch die Möglichkeit vor, weitere Terme mit dieser Grenze nach dem Vorschlag in Tabelle 2 zu indentifizieren. Dem Dublettspektrum von O IV kann ferner die Kombination $\overline{3\,s'}\,^2P - \overline{3\,p'}\,^2D$ im langwelligen Bereich angefügt werden (siehe Tabelle 2).

In O III wurde das Triplettspektrum durch fünf neue Kombinationen zwischen früher bekannten Termen ergänzt und im Quintettsystem wurden drei Termwerte geändert und drei neue Terme aus 24 Kombinationen in dem langwelligen Gebiet bestimmt (Tabelle 3). Die Ergänzungen des Quintettsystems wurden wesentlich durch Änderung der früheren Identifizierung von $3\,d'\,^5D_2$ erhalten, nachdem sich auf Grund der Analyse von F IV ergeben hatte, daß die Aufspaltungen in $3\,d'\,^5D$ nicht der gewöhnlichen Intervallregel folgten. Die Wellenlängen für das Multiplett $3\,p'\,^5D - 3\,d'\,^5D$ habe ich meinen eigenen Messungen entnommen, da diese Gruppe mit Ausnahme der stärksten Linie sowohl bei Fowler[2]) als auch bei Mihul[3]) fehlt, obwohl ihr O III-Spektrum im übrigen bedeutend intensiver ist.

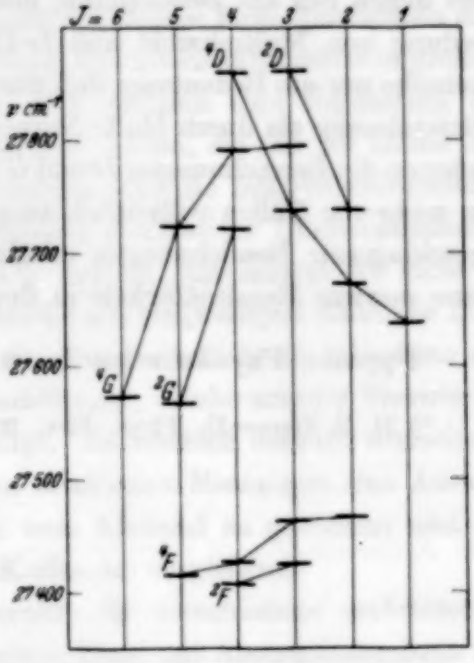


Fig. 1. Terme der Konfiguration $2\,s^2\,2\,p^2\,(^3P)\,4\,f$ in O II.

In O II wurden die drei letzten früher nicht identifizierten Multiplette in Anlehnung an F III als Kombinationen von Sextetten mit der Grenze $2\,s\,2\,p^3\,^5S$ klassifiziert, wodurch 10 Termwerte festgelegt wurden, allerdings ohne direkte Verknüpfung mit den übrigen O II-Termen. Außerdem wurde $3\,s'\,^4S$ aus der Kombination mit $2\,p'\,^4P$ bestimmt. Die absoluten Werte der Sextetterme wurden so bestimmt, daß die Veränderung des Quantendefektes von $3\,s'\,^6S$ in $4\,s'\,^6S$ gleich wird der von $3\,s\,^4P$ in $4\,s\,^4P$. Der in Tabelle 4 angegebene Wert der Grenze $2\,s\,2\,p^3\,^5S$ wurde nach etwas ver-

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 597, 1934. — [2]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 317, 1928. — [3]) C. Mihul, Ann. de phys. **9**, 261, 1928.

änderten Grenzbestimmungen in O III, O IV und O V erhalten und unterscheidet sich daher etwas von dem früher angewandten Wert.

Die Kombinationen $3d - 4f$ und $3\overline{d} - \overline{4f}$ in O II, welche ja eine dichte und zahlreiche Gruppe von diffusen Linien bilden und deren Klassifizierung früher einige dunkle Punkte enthielt, wurde jetzt erneut überprüft. Es ergab sich dabei, daß zwei von Russells[1]) $4\overline{f}$-Termen und die von mir mit Fragezeichen angeführten Terme $4f\,^2D_2$ und $4f\,^4G_3$ keine Realität haben. Es wurden jetzt (siehe Tabelle 5) neue Werte für die Terme $\overline{4f}\,^2D$, $\overline{4f}\,^2G$ und $4f\,^4D_2$ bestimmt; außerdem wurde der früher als $4f\,^4D_2$ angegebene Wert aufgeteilt und mit $4f\,^2D_2$ bzw. $4f\,^4D_3$ identifiziert; schließlich wurde die Bezeichnung für den Term 27795 geändert von $^4D_3$ in $^4G_3$. Tabelle 5 enthält die neuen Identifizierungen mit Ausnahme der Linien, bei denen nur die Bezeichnung des $4f$-Terms geändert wurde. Die Zuerteilung von Multiplizität und L-Quantenzahl hat ja bei den $4f$-Termen beinahe nur die Bedeutung, daß man eine einheitlichere und übersichtlichere Bezeichnung als durch bloße Numerierung der Terme erhält. Insbesonders können die Bezeichnungen D und G mit Rücksicht nur auf die Auswahlregel, in mehreren Fällen willkürlich ausgetauscht werden. Durch die jetzt vorgeschlagenen Bezeichnungen erhält man aber, wie aus Fig. 1 ersichtlich, eine gewisse Regelmäßigkeit in der Aufspaltung der Termgruppen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1934.

[1]) H. N. Russell, Phys. Rev. **31**, 27, 1928.

Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1935.)

Messungen der Intensitätsverteilung der *D*-Linien bei Druckverbreiterung durch Argon ergeben einen Intensitätsabfall, der auf der langwelligen Seite der Linien proportional $1/(\lambda - \lambda_0)^{3/2}$, auf der kurzwelligen Seite proportional $1/(\lambda - \lambda_0)^2$ ist. Dies Verhalten steht mit theoretischen Überlegungen von Kuhn in Übereinstimmung.

Vor kurzem haben Kuhn und London[1]) einige einfache Überlegungen zur Druckverbreiterung von Spektrallinien bei *kleinen* Fremdgasdichten mitgeteilt, die vor allem auch zu Aussagen über den Intensitätsverlauf in großem Abstand von der Linienmitte führen und dadurch eine Ergänzung der Theorie der Druckverbreiterung von Lenz[2]) bilden, die nur für kleine Abstände von der Linienmitte gültige Aussagen über die Intensitätsverteilung liefert. Nach Kuhn ergibt sich in zunächst qualitativer Übereinstimmung mit älteren Messungen des Verfassers[3]), daß im allgemeinen bei nicht zu großer Relativgeschwindigkeit der Moleküle am langwelligen Rand der Linie eine schwächere Intensitätsabnahme zu erwarten ist als die Abnahme mit dem Quadrat der reziproken Frequenzdifferenz, welche aus der Theorie der Stoßdämpfung von H. A. Lorentz folgt. Es erschien deshalb wünschenswert, den Versuch zu machen, aus den erwähnten Messungen eine Aussage über die Abhängigkeit der Intensität vom Abstand zu gewinnen und das Ergebnis mit den Folgerungen von Kuhn zu vergleichen.

Bei den erwähnten Messungen wurde für verschiedene verbreiternde Gase auf photographisch-photometrischem Wege mit Absorptionsrohren von 1 m Länge der Intensitätsverlauf auf beiden Seiten der *D*-Linien in Spektralbereichen gemessen, die von der Linienmitte so weit entfernt sind, daß der Doppler-Effekt keinen merklichen Einfluß mehr auf die Intensitätsverteilung hat. Der durchgelassene Bruchteil i der einfallenden Intensität ist gegeben durch

$$i = e^{-\frac{4\pi k l}{\lambda}} \qquad (1)$$

[1]) H. Kuhn u. F. London, Phil. Mag. **18**, 983, 1934; H. Kuhn, ebenda **18**, 987, 1934. — [2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 423, 1933. — [3]) R. Minkowski, ebenda **55**, 16, 1929.

(l Schichtlänge, k Absorptionskoeffizient, λ Wellenlänge). Für den Absorptionskoeffizienten, dessen Wellenlängenabhängigkeit untersucht werden soll, gilt also

$$k = \frac{\lambda}{4\pi l} \ln 1/i. \tag{2}$$

i kann durch photographische Photometrie nur mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten der Maximalintensität, d. h. mit einem nahezu konstanten Fehler, bestimmt werden. Nimmt man den Fehler zu $\pm 0{,}03$ an, so wird der Fehler von $k \pm 10\%$ für $i = 0{,}2$, $\pm 8\%$ für $i = 0{,}5$, $\pm 12\%$ für $i = 0{,}7$ und $\pm 30\%$ für $i = 0{,}9$. k kann also nur mit verhältnismäßig großer Unsicherheit bestimmt werden. Vor allem nimmt mit wachsendem i, d. h. wachsendem Abstand von der Linie, der Fehler sehr große und rasch anwachsende Werte an. Da in dem Bereich, in welchem i merklich kleiner als 1 ist und in welchem deshalb die Ungenauigkeit einigermaßen erträglich ist, i nach (1) stark mit k und deshalb auch mit der Wellenlänge variiert, können aus einer einzigen Aufnahme nur für einen sehr begrenzten Wellenlängenbereich einigermaßen zuverlässige Werte von k gewonnen werden. Um die zu einer Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit erforderliche Ausdehnung des Wellenlängenbereichs zu erhalten, müssen mehrere Aufnahmen kombiniert werden. Dazu können entweder Aufnahmen mit verschiedener Schichtlänge bei konstanter Dichte des absorbierenden Dampfes und des verbreiternden Gases benutzt werden oder, falls k von diesen beiden Größen in einfacher und bekannter oder bestimmbarer Weise abhängt, Aufnahmen mit konstanter Schichtlänge bei verschiedenen Dichten des absorbierenden und des verbreiternden Gases. Bei der Durchführung der Messungen und der zugehörigen Vorversuche wurde eine größere Anzahl von Aufnahmen mit verschiedenen Natriumdampfdichten und mit verschiedenen Drucken von Argon als verbreiterndem Gas gewonnen. Diese Aufnahmen sollen im folgenden zur Bestimmung der Intensitätsverteilung für den Fall Natrium—Argon benutzt werden. Für die anderen seinerzeit untersuchten Gase liegt keine genügend große Zahl von Aufnahmen vor, um einigermaßen sichere Aussagen über die Intensitätsverteilung zu erhalten.

Wegen des geringen Abstandes der beiden D-Linien mußte ein Teil der vorhandenen Aufnahmen von der Auswertung ausgeschlossen werden, bei denen eine beträchtliche Überlagerung beider Linien vorlag. Da die D-Linien durch Argon stark unsymmetrisch nach langen Wellen hin verbreitert werden, ist die Überlagerung am stärksten für den kurzwelligen Rand von D_1, der deshalb überhaupt nicht zur Auswertung herangezogen wird. Die

Auswertung wurde durchgeführt an sämtlichen Aufnahmen, bei denen der kurzwellige Rand von D_2 und der langwellige Rand von D_1 nicht merklich überlagert erschienen; bei einem Teil der Aufnahmen konnte auch der langwellige Rand von D_2 benutzt werden. Für die zur Auswertung geeigneten

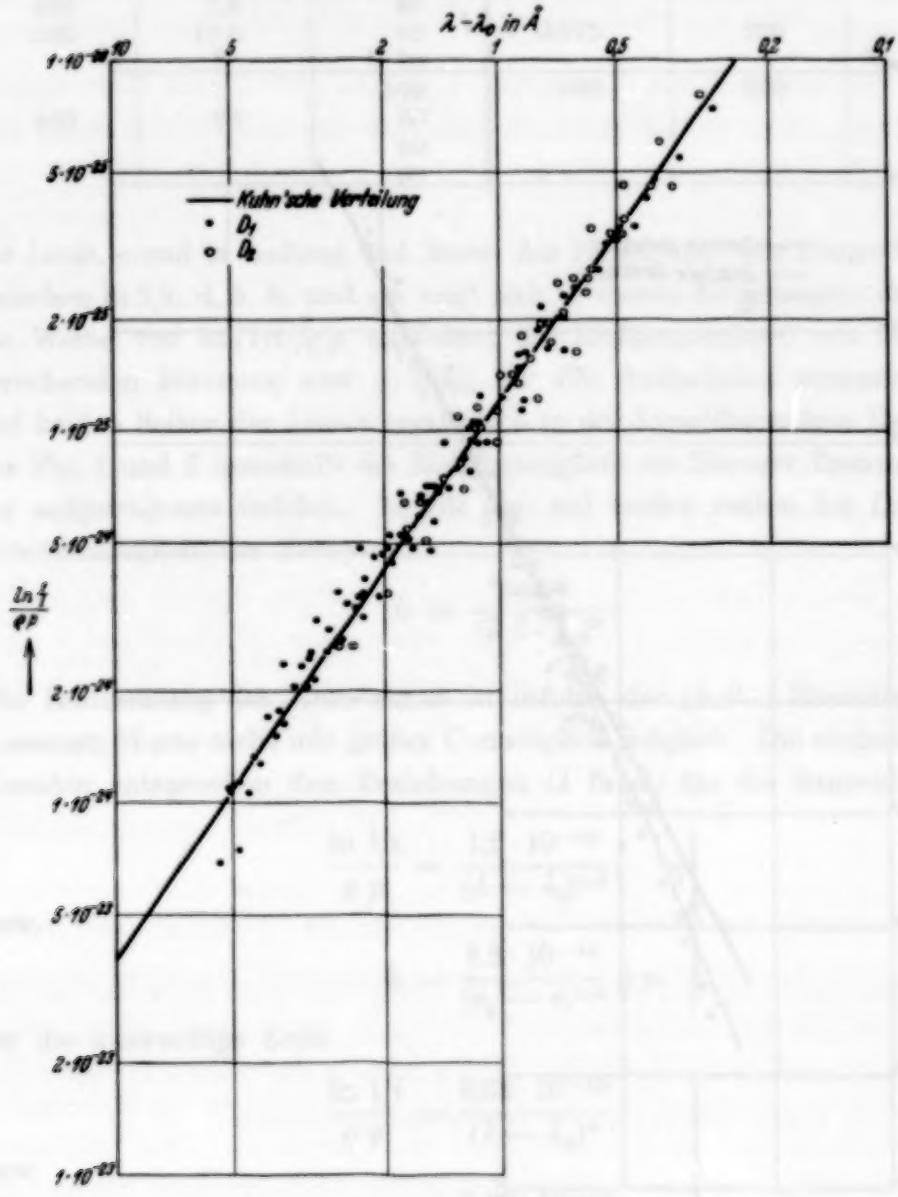


Fig. 1.

Aufnahmen sind in Tabelle 1 die absolute Temperatur, die Anzahl N der Natriumatome pro cm³ und der Argondruck in mm Hg angegeben. Die Prüfung der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Natriumdampfdichte und Argondruck ergab, daß der Absorptionskoeffizient auf beiden

Seiten der Linie dem Produkt aus beiden Größen proportional ist. Zur Feststellung einer Temperaturabhängigkeit ist das Temperaturintervall bei der verhältnismäßig geringen Genauigkeit naturgemäß zu klein. In Fig. 1 für die langwellige und in Fig. 2 für die kurzwellige Seite sind die Werte von

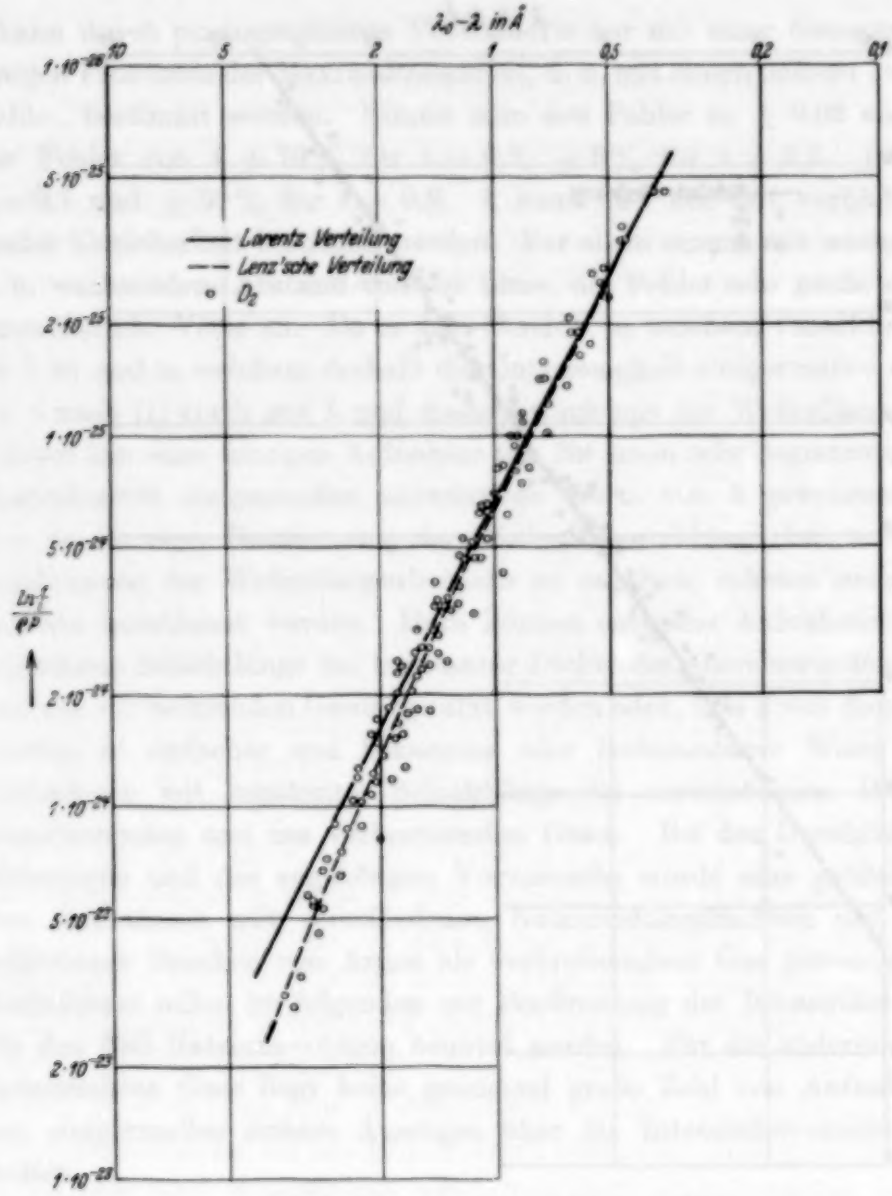


Fig. 2.

$\ln (1/i)/\varrho p$ als Funktion des Abstands $(\lambda - \lambda_0)$ von der Linienmitte in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Dabei ist p der Argondruck in mm Hg, $\varrho = \frac{4\pi e^2}{m} \cdot N \cdot f$, N Anzahl der Natriumatome pro cm³, f Stärke

Tabelle 1.

T abs.	N cm^{-3} · 10^{-13}	p mm Hg	T abs.	N cm^{-3} · 10^{-13}	p mm Hg
490	7,8	93	560	135	29
490	7,8	93			62
500	12,6	32	575	220	31
		70			61
		109	580	330	9
540	66	30			21
		60			41
		86			

der Linie, e und m Ladung und Masse des Elektrons. Die Proportionalität zwischen $\ln 1/i$, d. h. k, und ϱp zeigt sich in diesen Abbildungen darin, daß die Werte von $\ln (1/i)/\varrho p$ mit einer der Meßgenauigkeit von $\ln 1/i$ entsprechenden Streuung von $\pm 20\%$ für alle Aufnahmen zusammenfallen. Auf beiden Seiten der Linien ergibt sich in der logarithmischen Darstellung der Fig. 1 und 2 innerhalb der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang der aufgetragenen Größen. Es gilt also auf beiden Seiten der Linien eine Gesetzmäßigkeit der Form

$$k = \frac{\text{const}}{(\lambda - \lambda_0)^p}. \tag{3}$$

Die Bestimmung der Konstanten ist infolge der großen Streuung der gemessenen Werte nicht mit großer Genauigkeit möglich. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Beziehungen (λ in Å) für die langwellige Seite

$$\left.\begin{aligned} \frac{\ln 1/i}{\varrho\, p} &= \frac{1{,}2 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^{1,5}}, \\ \text{bzw.} \qquad k &= \frac{3{,}3 \cdot 10^{-16}}{(\nu_0 - \nu)^{1,5}}\, \varrho\, p, \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

für die kurzwellige Seite

$$\left.\begin{aligned} \frac{\ln 1/i}{\varrho\, p} &= \frac{0{,}65 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^2}, \\ \text{bzw.} \qquad k &= \frac{0{,}52 \cdot 10^{-10}}{(\nu - \nu_0)^2}\, \varrho\, p. \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Diese Beziehungen, bei welchen den Exponenten von $(\lambda - \lambda_0)$ die theoretisch zu erwartenden Werte gegeben sind, stellen die Beobachtungen mit befriedigender Genauigkeit dar. (4b) entspricht der bereits früher festgestellten Tatsache, daß auf der kurzwelligen Seite der Intensitätsverlauf

die gleiche Form hat, die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgt. Bei großen Abständen zeigt Fig. 2 jedoch eine beginnende systematische Abweichung von (4b) (vgl. dazu weiter unten). (4a) ist die quantitative Fassung der früheren Aussage, daß auf der langwelligen Seite der Intensitätsabfall langsamer erfolgt, als es nach der Lorentz-Verteilung der Fall sein sollte.

Die Überlegungen von Kuhn und London, mit denen diese Ergebnisse nun verglichen werden sollen, zeigen, daß die Lorentz-Verteilung nur als Grenzfall aufzufassen ist. Die der Stoßzahl proportionale Halbweite der Stoßdämpfung verschwindet nämlich bei sehr kleinen Relativgeschwindigkeiten der beteiligten Atome (tiefe Temperatur, große Masse). Es bleibt jedoch wegen der Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen eine Verbreiterung bestehen, deren Verlauf bei kleinen Dichten des verbreiternden Gases aus den Potentialkurven, d. h. den Termwerten des absorbierenden Atoms als Funktion des Abstandes vom nächstbenachbarten störenden Atom, hergeleitet werden kann. Die Differenz der beiden Potentialkurven für den unangeregten und den angeregten Zustand ergibt die Schwingungszahl, die bei einem bestimmten Abstand des störenden Atoms absorbiert wird. In diesem Falle wird die von einer unendlich dünnen Schicht im Schwingungszahlenbereich ν bis $\nu + \mathrm{d}\nu$ absorbierte Intensität, d. h. der Absorptionskoeffizient k, der Häufigkeit proportional, mit welcher ein Abstand zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ auftritt. Es wird dann

$$k(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\,n\int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu)\,\mathrm{d}\nu, \tag{5}$$

wenn n die Anzahl der störenden Atome pro cm³ ist. $\int_{-\infty}^{+\infty} k\,\mathrm{d}\nu$ ist vom Druck nur schwach abhängig und kann deshalb durch den Wert $\varrho/16\,\pi\nu_0$ für unendlich kleinen Druck ersetzt werden. Für große Abstände r wird der Verlauf der Potentialkurven durch die Polarisationskräfte bestimmt, die nach London[1]) in erster Näherung die Anziehungspotentiale

$$V = -\frac{C\,h}{r^6} \tag{6}$$

ergeben. Im allgemeinen ist C_b für den angeregten Zustand größer als C_a für den unangeregten Zustand. Dann ergeben große Abstände r Bei-

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

träge nur auf der langwelligen Seite der Linie. Für den Zusammenhang zwischen ν und r gilt

$$\nu = \nu_0 - \frac{C}{r^6}, \quad (C = C_b - C_a > 0). \tag{7}$$

Damit ergibt sich für die langwellige Seite der Linie

$$k = \frac{\varrho\, n\, C^{1/2}}{24\, \nu_0\, (\nu_0 - \nu)^{3/2}}. \tag{8}$$

Für kleine Abstände r der störenden Atome sind allgemeine Aussagen über den Verlauf der Potentialkurve nicht möglich. Der aus der Häufigkeitsverteilung (5) folgende Beitrag zum Absorptionskoeffizienten wird mit abnehmendem r wegen des Faktors r^2 kleiner. Für kleine Abstände r, die Beiträge auf der kurzwelligen Seite der Linie ergeben, nimmt $\mathrm{d}\nu/\mathrm{d}r$ immer größere Werte an. Außerdem ist, sobald bei kleinen r das Abstoßungspotential für den Normalzustand überwiegt, ein Boltzmann-Faktor in (5) hinzuzufügen. Es ist deshalb zu erwarten, daß auf der kurzwelligen Seite der Linie aus der Häufigkeitsverteilung (5) nur sehr kleine Werte des Absorptionskoeffizienten hervorgehen. Die Beziehung (8) gilt also höchstens auf der langwelligen Seite der Linie und auch hier nur bei nicht zu kleiner Polarisierbarkeit der beiden beteiligten Atome, da sonst auch bei großen Werten von r der Potentialverlauf nicht nach (6) beschrieben werden kann. Der Einfluß der Relativbewegung der Atome läßt sich nach Kuhn und London berücksichtigen, indem man (8) über einen Frequenzbereich mittelt, dessen Größe

$$\Delta\nu = \frac{\sqrt{\bar{v}}}{\pi} \sqrt{\left|\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}r}\right|} \tag{9}$$

von der mittleren Relativgeschwindigkeit $\bar{v}$ der beteiligten Atome abhängt. Die durch (9) gegebene Unschärfe von (8) hängt nur schwach von dem Minimalabstand ab, in dem sich das störende Atom an dem gestörten Atom vorbeibewegt, so daß sich zu jedem $(\nu_0 - \nu)$ eine gewisse mittlere Unschärfe angeben läßt. Diese mittlere Unschärfe wächst mit zunehmendem Abstand von der Linienmitte schwächer als $(\nu_0 - \nu)$. Das Verhältnis $\Delta\nu/(\nu_0 - \nu)$ nimmt also mit wachsendem $(\nu_0 - \nu)$ ab. Die Kuhnsche Intensitätsverteilung (8) gilt also für nicht zu große Geschwindigkeiten und für einen Bereich großer Werte von $(\nu_0 - \nu)$ auf der langwelligen Seite der Linie. Dieser Bereich ist nach außen begrenzt, weil mit wachsendem $\nu_0 - \nu$, d. h. abnehmendem Abstand des störenden Atoms, die in dem Potentialgesetz (6) nicht berücksichtigten Abstoßungskräfte merklich werden.

Die Kuhnsche Intensitätsverteilung (8) unterscheidet sich durch die Abhängigkeit von der Schwingungszahl von der Verteilung

$$k = \frac{\varrho\, \delta_L}{32\,\pi^2\, \nu_0\, (\nu - \nu_0)^2}, \tag{10}$$

die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung in einem gegen die Halbweite δ_L (gemessen in Schwingungszahlen) großen Abstand von der Linienmitte folgt. Aus der Halbweite ergibt sich der optische Stoßradius σ nach der Beziehung

$$\delta_L = \sigma^2\, n\, \bar{v}. \tag{11}$$

Der optische Stoßradius läßt sich auf dem von Weisskopf[1]) angegebenen Wege mit der in (8) auftretenden Konstanten $C = C_b - C_a$ in Zusammenhang bringen. Es wird nach Kuhn[2])

$$\sigma = \sqrt[5]{\frac{2{,}35\, C}{\bar{v}}}. \tag{12}$$

Der Gültigkeitsbereich der Lorentz-Verteilung (10) läßt sich aus den Untersuchungen von Lenz entnehmen, die sich auf den Bereich kleiner Werte von $|\nu - \nu_0|$ beziehen und ebenfalls unter Zugrundelegung des Potentialgesetzes (6) durchgeführt sind. Ihre Ergebnisse können wohl auch nur für Atome mit verhältnismäßig großen Polarisierbarkeiten Gültigkeit beanspruchen. Bei diesen liefert, wie oben erwähnt, das Gebiet kleiner Abstände r, in dem das Potentialgesetz (6) nicht mehr gilt, keinen merklichen Beitrag zur Häufigkeitsverteilung, und es erscheint plausibel, daß dann auch der Beitrag dieses Gebietes zu der Intensitätsverteilung nicht wesentlich ist, die von Lenz aus einer Fourier-Analyse des Schwingungsvorgangs hergeleitet wird. Nach Lenz gilt für nicht allzu große Werte von $\nu_0 - \nu$ unter Vernachlässigung der Druckverschiebung

$$k = \frac{\varrho\, \delta_L [1 + 2\,\pi\, \varepsilon\, (\nu_0 - \nu)\, \tau_0]}{8\,\pi^2\, \nu_0 [4\,(\nu - \nu_0)^2 + \delta_L^2]}. \tag{13}$$

Dabei ist $\tau_0 = \sigma/\bar{v}$, und für das Potentialgesetz (6) $\varepsilon = 0{,}25$. Für kleine Werte von $(\nu_0 - \nu)\, \tau_0$ geht die Lenzsche Verteilung (13) in die Lorentz-Verteilung (10) über, die danach als Grenzfall für große Geschwindigkeiten und kleine Abstände von der Linienmitte auftritt.

---

[1]) V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933. — [2]) Bei Weisskopf fehlt der Faktor 2,35.

Es zeigt sich also, daß die Kuhnsche Verteilung (8) als Grenzfall für sehr langsame Atome oder sehr große Abstände $\nu_0 - \nu$ von der Linienmitte auftritt, dagegen die Lorentz-Verteilung als Grenzfall für große Relativgeschwindigkeiten der Atome oder für sehr kleine Abstände $|\nu_0 - \nu|$ von der Linienmitte. Es erscheint unzweckmäßig, die beiden Verteilungen als Ausdruck verschiedener Effekte anzusehen. Bei mittleren Geschwindigkeiten ist zu erwarten, daß für sehr große $|\nu_0 - \nu|$ die Kuhnsche Verteilung, für sehr kleine $|\nu_0 - \nu|$ die Lorentz-Verteilung gilt, und daß das Übergangsgebiet bei kleinen $|\nu_0 - \nu|$ durch die Lenzsche Verteilung beschrieben wird. Über den Übergang aus dieser letzten Verteilung in die Kuhnsche Verteilung sind vorläufig keine Aussagen möglich. Es erscheint aber plausibel, daß in diesem Übergangsgebiet die Abweichungen von der Lenzschen Verteilung klein sind, solange der daraus folgende Wert des Absorptionskoeffizienten größer ist als der aus der Kuhnschen Verteilung berechnete, und daß umgekehrt die Kuhnsche Verteilung auch bei verhältnismäßig großer Unschärfe (9) dann noch näherungsweise auftritt, wenn der aus ihr folgende Absorptionskoeffizient groß gegenüber dem nach Lorentz oder Lenz berechneten ist. Der erste Fall wird bei Atomen mit nicht zu geringer Polarisierbarkeit auf der kurzwelligen Seite auftreten können, für welche die Häufigkeitsverteilung nur einen kleinen Absorptionskoeffizienten liefert, während gleichzeitig der zweite Fall auf der langwelligen Seite verwirklicht ist.

Diesem Verhalten entsprechen die Beobachtungen bei Natrium–Argon, die auf der kurzwelligen Seite näherungsweise dem mit (10) identischen Verlauf (4b), auf der langwelligen Seite dem mit (8) identischen Verlauf (4a) folgen. Auf der kurzwelligen Seite kann der Intensitätsverlauf besser durch die Lenzsche Verteilung wiedergegeben werden. Die in Fig. 2 eingezeichnete gestrichelte Kurve entspricht der Beziehung für die kurzwellige Seite

$$\left.\begin{aligned} \frac{\ln 1/i}{\varrho\, p} &= \frac{0{,}71 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^2}[1 + 0{,}12\,(\lambda - \lambda_0)], \\ \text{bzw.} \qquad k &= \frac{0{,}55 \cdot 10^{-10}}{(\nu - \nu_0)^2}[1 + 1{,}37 \cdot 10^{-12}\,(\nu_0 - \nu)]\,\varrho\, p. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigen sich die Lorentz-Verteilung und die Lenzsche Verteilung fast im ganzen Bereich nahezu gleich gut geeignet zur Darstellung des beobachteten Verlaufs; bei den größten Abständen schmiegt sich (14) den Beobachtungen besser an als (4b). Man kann nun die Konstante C einerseits aus den Messungen auf der langwelligen Seite

nach (8), andererseits aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite nach (10) bzw. (13), (11) und (12) berechnen. Es ergibt sich so

aus der langwelligen Seite: $C = 5{,}0 \cdot 10^{-32}\,\mathrm{cm^6\,sec^{-1}}$,
„ „ kurzwelligen „ $C = 7{,}8 \cdot 10^{-32}\,\mathrm{cm^6\,sec^{-1}}$ aus (4b),
$C = 9{,}8 \cdot 10^{-32}\,\mathrm{cm^6\,sec^{-1}}$ „ (14).

Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die große Ungenauigkeit, mit der sich wegen des Eingehens der fünften Potenz in (12) der Wert von C aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite ergibt, vollkommen befriedigend. Berechnet man umgekehrt den optischen Stoßradius einerseits mit dem aus den Messungen auf der langwelligen Seite hergeleiteten Wert $C = 5{,}0 \cdot 10^{-32}$ nach (12), andererseits nach (10) bzw. (13) und (11) aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite, so erhält man

aus der langwelligen Seite: $\sigma = 6{,}7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$,
„ „ kurzwelligen „ $\sigma = 7{,}3 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$ aus (4b),
$\sigma = 7{,}7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$ „ (14).

Die Werte stimmen hinreichend miteinander überein und ergeben also eine befriedigende Bestätigung der Überlegung von Kuhn und London. Allerdings zeigt eine Abschätzung, daß die Unschärfe (9) im Bereich der Messungen von gleicher Größe und bei den kleinsten Abständen von der Linienmitte sogar mehrmals größer als der Abstand wird. Da jedoch über die Auswirkungen der Unschärfe keine Aussagen möglich sind, ist ein unbedingter Widerspruch zu den theoretischen Überlegungen wohl nicht darin zu sehen, daß in dem von den Messungen im wesentlichen nur erfaßten Übergangsgebiet zur Lorentz-Verteilung die Kuhnsche Verteilung den wirklichen Intensitätsverlauf noch ausreichend beschreibt.

Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte.

Von **Hans Jaffe** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Es wird gefunden, daß die gesättigte Lösung vom Lithium in flüssigem Ammoniak (etwa 4 Mol NH_3 auf 1 Mol Li) bei $-180°$ zu einer festen Verbindung erstarrt, die wie die Lösung metallische Reflexion von kupferähnlicher Farbe zeigt. Der spezifische Widerstand der gesättigten Lösung ist etwa halb so groß wie der von Quecksilber bei Zimmertemperatur und nahezu temperaturunabhängig; der spezifische Widerstand des festen Körpers bei $-190°$ ist noch viermal kleiner und zeigt einen positiven Temperaturkoeffizienten von etwa 2%. Mit einer Dichte von 0,48 ist die gesättigte Lösung von Li in NH_3 die leichteste bei Zimmertemperatur existierende Flüssigkeit. Die feste Verbindung zeigt einen normalen negativen Hall-Effekt; bei $-190°$ wird die Hall-Konstante zu $R = -1{,}38 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec gefunden. Daraus folgt, daß pro Atom Li genau *ein* freies Elektron vorhanden ist. Bei etwa $-200°$ wird eine Umwandlung der Substanz beobachtet, bei der die Hall-Konstante sprunghaft auf den vierfachen Wert ansteigt; gleichzeitig tritt eine starke Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld auf. An der Flüssigkeit konnte mit Sicherheit nur eine obere Grenze für den Hall-Effekt nachgewiesen werden; es ist $|R| < 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec. Der experimentelle Befund wird auf Grund einer einheitlichen Vorstellung über die Struktur der festen Verbindung und der gesättigten Lösung gedeutet.

I. Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak.

Flüssiges Ammoniak besitzt die einzigartige Fähigkeit, die *Alkali-* und *Erdalkalimetalle* bis zu hoher Konzentration *atomar zu lösen*[1]). Die Metallatome erleiden dabei eine elektrolytische Dissoziation in die gewöhnlichen Metallionen und in Elektronen. Die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen kommt der von reinen Metallen nahe.

Diese Lösungen sind in doppelter Hinsicht von physikalischem Interesse: 1. Sie können als *verdünnte Metalle* aufgefaßt werden; man hat die Möglichkeit, einige Eigenschaften der Metalle in Abhängigkeit von ihrer Elektronenkonzentration zu untersuchen. 2. Das Studium der Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen des Lösungsmittels kann neue Einsicht in die *Struktur der Flüssigkeiten* liefern.

---

[1]) In geringerem Maße zeigen auch einige organische Amine diese Eigenschaft.

Zum Beleg dieser Behauptungen ist ein Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten des Gebietes erforderlich. Man verdankt die wichtigsten C. A. Kraus und seinen Schülern[1]). Hauptsächlich werden hier die Ergebnisse über die Lösungen des Natriums, die am besten bekannt sind, und über die des Lithiums erwähnt. Wesentliche Unterschiede zeigen die Lösungen der verschiedenen Alkalimetalle nur bei den höchsten Konzentrationen. Wo nicht anders bemerkt, beziehen sich die folgenden Angaben auf die normale Siedetemperatur des reinen Ammoniak, — 33°.

1. Existenzbereich der Lösungen. Bei — 33° löst Ammoniak Natrium bis zu einer Konzentration von 1 Mol Na auf 5,48 Mole NH_3 (IX). Die Löslichkeit nimmt mit *sinkender* Temperatur zu. Unterhalb — 42° tritt jedoch eine Mischungslücke auf, derart, daß beim Schmelzpunkt des reinen NH_3 (— 78°) einerseits nur hochverdünnte, andererseits nahezu gesättigte Lösungen existieren (IX). Der eutektische Punkt für festes NH_3, Na und gesättigte Lösung liegt bei — 111° und einem Molverhältnis $Na : NH_3 = 1 : 5{,}0$[2]).

Die *Löslichkeit des Lithiums* ist beträchtlich höher als die der anderen Alkalimetalle. Nach älteren Messungen[3]) beträgt sie unabhängig von der Temperatur 1 Mol Li auf 3,93 Mole NH_3, nach neueren Messungen[4]) fällt sie von 1 Li : 3,60 NH_3 bei 0° auf 1 Li : 3,81 NH_3 bei — 63,5° ab.

Eine Eigentümlichkeit der gesättigten Li-Lösung ist ihr geringer *Dampfdruck*; er beträgt nur rund $^1/_{100}$ von dem des reinen Lösungsmittels[4]); erst bei + 70° (!) erreicht er 1 Atm.[2]). Ein Überschuß des NH_3 von nur 2% erhöht den Dampfdruck jedoch schon auf das Dreifache[4]). Die gesättigte Lösung des Li bleibt nach Ruff und Zedner bis in den Temperaturbereich der flüssigen Luft flüssig. Diese Autoren fanden beim Abkühlen der gesättigten Li-Lösung zum Unterschied von der gesättigten Na-Lösung keinen Haltepunkt im Zeit-Temperaturdiagramm. Ein Rührer blieb bei direktem Eintauchen des Versuchsgefäßes in flüssige

---

[1]) C. A. Kraus, zum Teil mit Mitarbeitern, zahlreiche Arbeiten, meist im Journ. Amer. Chem. Soc. Hier besonders wichtig: **30**, 653, 1323, 1908 (als I und II zitiert); **36**, 864, 1914 (III); **43**, 749, 2529, 1921 (IV u. V); **44**, 1941, 1949, 1922 (VI u. VII); **47**, 725, 1925 (VIII); **49**, 2206, 1927 (IX). Zusammenfassende Berichte: C. A. Kraus, Journ. Frankl. Inst. **212**, 537, 1931; ausführlicher: W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Chem. Rev. **8**, 273, 1931. — [2]) O. Ruff u. J. Zedner, Chem. Ber. **41**, 1948, 1908. Diese Autoren lassen es offen, ob die gesättigte Lösung zu einem eutektischen Gemisch oder einer festen Verbindung $Na(NH_3)_5$ erstarrt. Die von ihnen beobachtete graue Farbe entspricht dem, was man bei einem Eutektikum erwartet. Vgl. dagegen S. 751. — [3]) O. Ruff u. E. Geisel, Chem. Ber. **39**, 828, 1906. — [4]) W. C. Johnson u. M. Piskur, Journ. phys. Chem. **37**, 93, 1933.

Luft in der Lösung beweglich[1]). Eine Mischungslücke wird beim Li ähnlich wie beim Na beobachtet.

Diese merkwürdigen Verhältnisse veranlaßten Benoit[2]), die gesättigte Lösung des Li als *flüssige Verbindung* $Li(NH_3)_4$ zu betrachten. Weitere Versuche, die er zur Begründung dieser Auffassung anstellte, wurden jedoch von Kraus (VIII) als fehlerhaft erkannt. Als wichtigstes Gegenargument führte Kraus an, daß die gesättigte Lösung dem ganzzahligen Molverhältnis 1 : 4 nicht entspricht.

2. *Dichtemessungen* an Na-Lösungen haben ergeben, daß das Volumen der gesättigten Lösung die Summe der Volumina von Lösungsmittel und Gelöstem pro Mol Metall um 41 ccm übertrifft (IX)[3]). Bei der gesättigten Kaliumlösung beträgt der Volumenüberschuß 27 ccm pro Mol K[3]). Volumenzunahmen dieser Größe beim Lösen sind durchaus einzigartig.

3. *Die elektrische Leitfähigkeit* stark verdünnter Alkalimetallösungen ist einigemal größer als die von gewöhnlichen Salzlösungen gleicher Konzentration in flüssigem NH_3. Messungen von *Konzentrationsspannungen* und Beobachtung von *Ionenwanderung* beim Stromdurchgang durch die verdünnten Metallösungen ergeben, daß etwa $^1/_7$ des Stromes von den positiven Ionen des Metalls getragen wird (II, III).

Mit zunehmender Konzentration beobachtet man zunächst erwartungsgemäß eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit. Diese erreicht jedoch bei einer Konzentration von 0,05 Mol/Liter ein Minimum und *steigt* dann nach Form einer *Exponentialfunktion* an (IV). Der spezifische Widerstand der *gesättigten* Na-*Lösung* beträgt nur $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm (V). Daraus folgt eine Äquivalentleitfähigkeit von $10^6 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^3}$, das ist tausendmal soviel wie bei größter Verdünnung. Für die Li-Lösung reichen die Leitfähigkeitsmessungen von Kraus nicht bis zur Sättigungskonzentration. Konzentrationsspannungen und Transport von Materie bei Stromdurchgang sinken bei steigender Konzentration auf unmeßbar kleine Werte ab (III).

Der *Temperaturkoeffizient* der Leitfähigkeit ist für verdünnte Na-Lösungen + 1,5%/Grad (IV), also von derselben Größenordnung wie bei Elektrolyten. Im Gebiet der minimalen Äquivalentleitfähigkeit hat der Temperaturkoeffizient ein scharfes Maximum von + 4%, dann sinkt er bis auf + 0,06%/Grad für die gesättigte Na-Lösung ab (VII).

---

[1]) Vgl. dazu jedoch S. 751. — [2]) F. Benoit, Bull. soc. chim. **33**, 908, 1923. — [3]) W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3621, 1932.

Kraus schließt aus seinen Messungen, daß in den verdünnten Lösungen die Alkaliatome in die positiven Alkaliionen und in Elektronen dissoziiert sind, die durch NH_3-Moleküle solvatisiert und infolgedessen nur um ein Geringes beweglicher sind als gewöhnliche Elektrolytionen. Mit steigender Konzentration wird ein anwachsender Teil der Elektronen frei beweglich wie im kompakten Metall; dieser übernimmt praktisch den gesamten Ladungstransport. Eine genaue Bestimmung des frei beweglichen Bruchteils der Elektronen scheint Kraus nicht möglich. Er nimmt an, daß ein *Gleichgewicht* zwischen solvatisierten und freien Elektronen eintritt, weil das Lösungsmittel nicht mehr zur Solvatisierung *aller* Elektronen ausreicht.

Vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachtet L. Farkas[1]) die metallische Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen.

4. Optisches Verhalten. Die konzentrierten Lösungen zeigen metallische Reflexion, bei senkrechter Inzidenz von kupferroter Farbe. Bei zunehmendem Einfallswinkel schlägt die Farbe über Messinggelb nach Grün um; bei nahezu streifender Inzidenz beobachtete ich an der gesättigten Li-Lösung bei einfallendem natürlichen Licht vollkommene Farblosigkeit des reflektierten. In dünnen Schichten, wie sie durch Benetzung von Glasflächen bestehen, ist die konzentrierte Lösung blau durchscheinend; dieselbe Farbe zeigen verdünnte Lösungen. Spektrale Untersuchung ergibt, fast identisch für alle Metalle, eine durch das Sichtbare[2]) und nahe Ultraviolette[3]) von Rot gegen Violett monoton abfallende Absorption. Der molare Absorptionskoeffizient erreicht einen etwas höheren Wert als der des Kaliumpermanganats.

5. Im Gegensatz zu den Alkalimetallen sind bei den *Erdalkalien* neben den Lösungen in flüssigem NH_3 *feste Verbindungen* der Zusammensetzung $Me(NH_3)_6$ mit Sicherheit bekannt; sie zerfallen bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, in Metall und NH_3-Gas. Kraus stellt qualitativ „metallische Leitfähigkeit" fest (I). Die Farbe ist die der konzentrierten Lösungen. Kraus (I) und Biltz[4]) nehmen an, daß die festen Verbindungen aus Komplexionen $[Me(NH_3)_6]^{++}$, wie sie von Amminsalzen bekannt sind, und freien Elektronen aufgebaut sind. Mangels röntgenographischer oder elektrischer Messungen beruht diese Annahme auf unsicheren chemischen Analogieschlüssen.

---

[1]) L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 355, 1932. — [2]) G. E. Gibson u. W. L. Argo, Phys. Rev. **7**, 33, 1916; Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1327, 1918. — [3]) R. A. Ogg, P. A. Leighton u. F. W. Bergstrom, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1754, 1933. — [4]) W. Biltz, ZS. f. Elektrochem. **26**, 374, 1920.

11. Ziel und Gedankengang der Untersuchung.

Die vorliegende Arbeit sollte zunächst durch Messung des *Halleffektes* über *Zahl* und *Beweglichkeit* der in den konzentrierten Alkali-Ammoniaklösungen vorhandenen freien Elektronen Aufschluß geben.

Herrscht längs eines Leiters die elektrische Feldstärke E_{prim}, senkrecht dazu eine magnetische Kraftflußdichte B, so tritt nach der Kräftegleichung der Elektronentheorie senkrecht zu beiden eine elektrische Feldstärke — „Hallfeldstärke" — auf; für diese gilt, wenn v die Beweglichkeit der Träger (mittlere Geschwindigkeit/elektrische Feldstärke) bedeutet[1]):

$$E_H = v \cdot E_{\text{prim}} \cdot B. \tag{1}$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß nur Träger *einer* Art merklich beweglich sind.

d und b seien Dicke und Breite einer Platte des spezifischen Widerstandes ϱ; dann lautet das Ohmsche Gesetz: $E_{\text{prim}} = \frac{\varrho\, i}{d \cdot b}$ (i = Primärstromstärke). Die an den Schmalseiten der Platte abgenommene Hallspannung ist $P = E_H \cdot b$. Somit geht (1) über in

$$P = v\varrho \frac{i \cdot B}{d} = R \frac{i \cdot B}{d} \tag{2a}$$

mit

$$R = v\varrho = 1/\mu C, \tag{2b}$$

wenn μ die molare Konzentration der Ladungsträger und C ihre molare Ladung bedeutet. Bei Benutzung des internationalen Maßsystems[2]) ist für Elektronen $C = -96\,500$ Amp. sec/Mol und die „Hallkonstante"

$$R = -\frac{1}{96\,500\,\mu}\ \text{cm}^3/\text{Amp. sec}^{3}). \tag{3}$$

R bedeutet also die *reziproke* Ladungsdichte der Leitungselektronen.

Als Beispiel betrachten wir den Halleffekt des kompakten Lithiums. Es wurde gemessen: $R = -1{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm³/Amp. sec[4]). Daraus folgt nach (3)

---

[1]) Ersetzt man die grobe Betrachtung des Leitungsvorgangs als einer gleichförmigen Bewegung der Träger in einem widerstehenden Medium durch eine statistische Berechnung, so ergibt die klassische Statistik auf der rechten Seite von (1) einen Faktor $3\,\pi/8 \sim 1{,}17$. Nach der Fermi-Statistik kommt dieser Faktor wieder in Fortfall. — [2]) Die Einheit der magnetischen Kraftflußdichte ist im internationalen System 1 Volt · sec/cm² = 10^8 Gauß. — [3]) Das Vorzeichen von R wird so definiert, daß der Ablenkung negativer Träger ein negativer Wert von R entspricht. — [4]) Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. I, S. 666. Dort sind die Hall-Konstanten in elektromagnetischen Einheiten, $\text{cm}^{5/2}\ \text{g}^{-1/2}$, angegeben. Die Umrechnung erfolgt nach der Beziehung $1\ \text{cm}^3/\text{Amp. sec} = 10\ \text{cm}^{5/2}\ \text{g}^{-1/2}$.

eine Konzentration der Elektronen von 0,061 Mol/cm³. Dagegen ergibt sich aus Atomgewicht und Dichte eine Konzentration der Li-Atome von 0,077 Mol/cm³.

Es waren technische Gründe, die für eine erste Untersuchung die *gesättigte Lösung des* Li am besten geeignet erscheinen ließen, vor allem der Umstand, daß sie wegen ihres geringen Dampfdruckes bequem bei Zimmertemperatur gehandhabt werden kann [1]).

Zur Umrechnung von Gleichung (2a) auf Gleichung (1) muß die *Leitfähigkeit* und zum Vergleich der Elektronen- mit der Atomkonzentration die *Dichte* bekannt sein. Diese an der gesättigten Li-Lösung bisher nicht gemessenen Größen wurden also, ohne Anspruch auf große Genauigkeit, bestimmt; davon handelt Abschnitt IV, § 1 und 3, S. 751 und 753.

In der ges. Li-Lösung ist das Metall etwa auf das zehnfache Volumen verdünnt. Nach den Vorstellungen von Kraus (vgl. oben S. 744) sollte in dieser Lösung nur ein Bruchteil der Valenzelektronen des Li frei beweglich sein. Solvatisierte Elektronen und die positiven Ionen haben wegen ihrer minimalen Beweglichkeit keinen Einfluß auf den Halleffekt. Die Untersuchung wurde also gemäß Gleichung (3) in Erwartung eines besonders großen Effektes begonnen.

Das Experiment bestätigte diese Erwartung nicht (Abschnitt IV, § 4, S. 754). Es wurde eine obere Grenze für den Effekt gefunden, aus der folgt, daß mindestens 60% der insgesamt vorhandenen Valenzelektronen dauernd Leitungselektronen sind. Eine bessere Beantwortung des gestellten Problems wurde auf einem Umweg erhalten: Es wurde gefunden, daß die ges. Li-Lösung bei -180^0 zu einer festen Verbindung erstarrt. An dieser kann der Halleffekt einwandfrei gemessen werden (§ 5, S. 755). Die Messung ergibt, daß sämtliche Elektronen frei sind. Die feste Verbindung verhält sich zur ges. Lösung wie ein Metall zu seiner Schmelze. Man darf also für Verbindung und Lösung dieselbe chemische und elektrische Struktur

---

[1]) Die früher vielfach vertretene Meinung, daß in Flüssigkeiten überhaupt kein Halleffekt auftritt, ist hinfällig, seit H. Zahn, Naturwissensch. **18**, 1848, 1930, sowie J. Kikoin und I. Fakidow, ZS. f. Phys. **71**, 393, 1931, an flüssiger Na—K-Legierung den Halleffekt in guter Übereinstimmung untereinander und mit der Theorie gefunden haben. Abnorm kleine Halleffekte oder solche falschen Vorzeichens sind nur bei *mehr*wertigen Metallen mit hoher Elektronendichte beobachtet worden. Dafür gibt die neueste Entwicklung der Metallelektronentheorie ein qualitatives Verständnis; vgl. etwa: Sommerfeld u. Bethe im Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., S. 563f. Es besteht aber kein experimenteller oder theoretischer Grund, für die Lösung eines einwertigen Metalls an der im Text abgeleiteten einfachen Beziehung zwischen Hallkonstante und Elektronendichte zu zweifeln.

annehmen. Eine Vorstellung über diese Struktur wird in Abschnitt V entwickelt, während § 6 von Abschnitt IV Beobachtungen vorläufiger Art an der festen Verbindung bei tiefsten Temperaturen bringt.

III. Experimentelles.

1. Bau einer vakuumdichten Küvette von rechteckigem Querschnitt. Zur Untersuchung des Halleffektes benötigt man den Leiter nach Gleichung (3), S. 745 in Form einer möglichst dünnen Platte. In unserem Falle galt es also eine vakuumdichte, tief kühlbare Küvette von schmalem, rechteckigem Querschnitt herzustellen. Das gelang nach einem Gedanken von Dr. W. Kröbel auf folgende Weise[1]): Aus einer Glasplatte von 0,5 bis 1,2 mm Dicke — Objektträger oder photographische Platte — werden zwei gleiche Stücke, z. B. 15 mal 75 mm², und zwei Streifen von derselben Länge und etwa 2 mm Breite geschnitten. Die Streifen werden 20 mm von einem Ende geteilt und längs der Ränder zwischen die beiden Platten gelegt. In die Teilung der Streifen kommt ein Platindraht von 0,1 mm Stärke zu liegen, der nach beiden Seiten einige Zentimeter herausragt. Das Ganze wird an einem Ende durch eine Flachklammer, am anderen durch eine kleine Drahtfeder zusammengehalten und in einen elektrischen Ofen gebracht; ein Fortsatz der Klammer ragt heraus und ist an einem Stativ drehbar befestigt. Der Ofen wird auf 450° geheizt und die Küvette durch ein seitliches Loch des Ofens mit der Gebläseflamme bearbeitet. Bei sorgfältiger Arbeit mit sehr spitzer Flamme, die die Ränder senkrecht zur Plattenebene trifft, gelingt es, die Streifen sauber mit den Platten zu verschmelzen, ohne daß ihr Innenrand verläuft oder daß sich die Platten weiter innen merklich durchbiegen. Der Platindraht schmilzt ohne Zutun dicht ein.

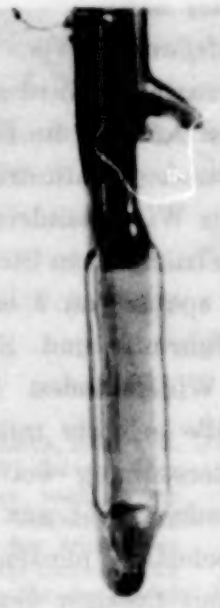


Fig. 1. Küvette von 1 mm innerer Dicke zur Messung des Hall-Effektes. Die Unregelmäßigkeiten auf der linken Seite rühren zumeist von Reflexen auf der Oberfläche her. Die feinen Hall-Elektroden in der Mitte der Platte sind auf der Reproduktion kaum zu erkennen. Oben rechts Spannungs-, links Stromzuführungen.

[1]) Dasselbe Prinzip ist von C. O. Fairchild, Journ. Opt. Soc. Amer. 4, 496, 1920 zur Herstellung optischer Gefäße verwandt worden.

Der Querschnitt der so gewonnenen Küvette weicht nur wenige Prozent vom Rechteck ab. Nach langsamem Erkalten wird der Platindraht im Inneren abgerissen; es bleiben kurze Spitzen, die in kleinen Vertiefungen sitzen und in die eigentliche Strombahn gar nicht hineinragen; ihre Versetzung gegeneinander beträgt nicht über 0,2 mm. Die Küvette kann nun ohne Gefahr in der offenen Gebläseflamme weiter verarbeitet werden. Fast alle untersuchten Platten verschmelzen sehr gut mit dem Glase Gege Eff von Fischer in Ilmenau (ein blauer und ein roter Streifen), das, wenig härter als gewöhnliches Thüringer Glas, sich mit diesem gut verbindet. Derart in Apparaturen eingebaute Küvetten sind durchaus vakuumdicht und halten nach nochmaligem Tempern bei 450° das Kühlen mit flüssiger Luft sicher aus[1]).

2. Meßanordnung. Wie die Küvetten für die endgültigen Messungen weiter verarbeitet wurden, zeigt Fig. 2. In dieser hat das Rohr C eine innere Weite von 2,5 mm, die Erweiterungen D mehr als das Doppelte. Durch die 0,4 mm starken Platindrähte J wird der Strom zugeführt; die Elektroden E dienen zur Widerstandsmessung. Für diesen Zweck wurden auch besondere Gefäße gebaut, wo an Stelle der Küvette ein einfaches U-Rohr trat, zunächst von 1,2, später von 2 bis 3 mm Durchmesser. Gesonderte Elektroden für Stromzuführung und Spannungsabnahme sind bei den kleinen untersuchten Widerständen (etwa 10^{-2} Ohm) unerläßlich. Die Kalibrierung der Gefäße erfolgte mit Quecksilber, das im Vakuum eingefüllt wurde. Zur Untersuchung bei tiefsten Temperaturen konnten die Meßgefäße abgeschmolzen und mit einem Glasbügel (G in Fig. 2) an einer Messingkappe befestigt werden, die auf einen Dewarzylinder paßte und das Kühlen mit flüssiger Luft unter vermindertem Druck oder mit flüssigem Wasserstoff ermöglichte.

Das Magnetfeld lieferte ein großer Elektromagnet nach Dubois von Hartmann & Braun. Die Weite der benutzten Kühlgefäße erforderte einen Polschuhabstand von 66 mm, Polschuhe waren Zylinder vom Durchmesser des Magnetkerns, 92 mm. Bis 20 mm von der Achse ergab das ein auf 2% konstantes Feld.

Zur Messung der Hallspannung diente ein Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun mit 2,1 Ohm innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von etwa 1,6 cm/10^{-6} Volt bei 200 cm Skalenabstand für den aperiodischen Grenzfall. Die Genauigkeit der Spannungsablesung betrug $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ Volt. In den Meßkreis war ein Widerstand von 1 Ohm

[1]) Herrn Glasbläser H. Kühn danke ich für sorgfältige Hilfe beim Anfertigen der Küvetten.

geschaltet, an den durch doppelte Unterteilung mit zwei Stöpselrheostaten Spannungen von 10^{-7} Volt aufwärts gelegt werden konnten. Diese Vorrichtung diente zur Kompensation der Spannung, die schon ohne Magnetfeld infolge unvollkommener Symmetrie zwischen den Hallelektroden herrscht. Die Kompensation dieser Spannung war aber nur dann nötig, wenn sie wesentlich größer war als die vom Magnetfeld hervorgerufenen Spannungen, die sich als unabhängig von der Kompensation erwiesen. Bei gleichzeitiger Messung von Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung wurde letztere durch Kompensation der Spannung mit derselben Anordnung und direkte Strommessung mit einem Milliamperemeter bestimmt. Zu Versuchen, die nur der Widerstandsmessung galten, diente eine Brückenschaltung nach Thomson oder ein Kompensationsapparat in Verbindung mit einem Normalwiderstand.

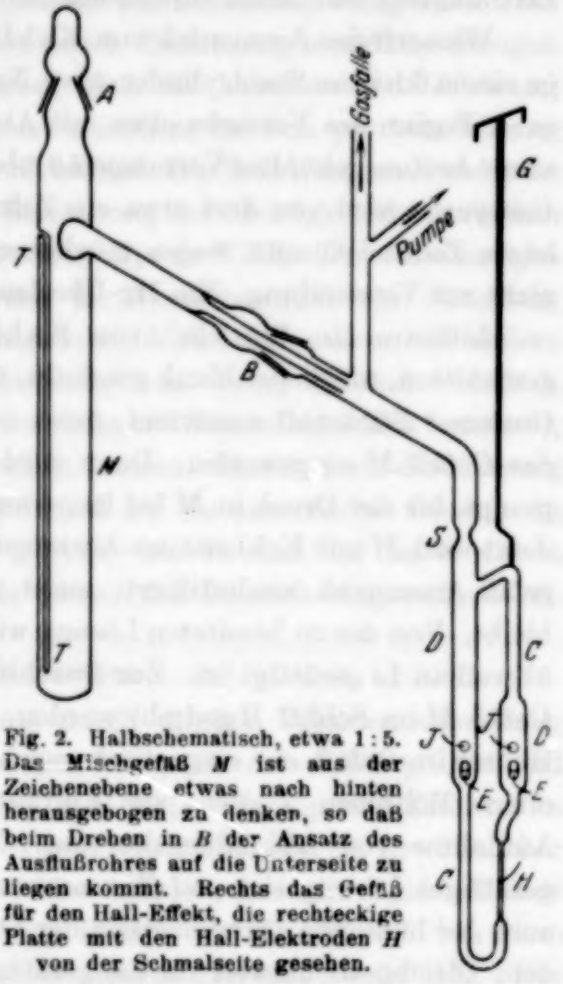


Fig. 2. Halbschematisch, etwa 1 : 5. Das Mischgefäß *M* ist aus der Zeichenebene etwas nach hinten herausgebogen zu denken, so daß beim Drehen in *B* der Ansatz des Ausflußrohres auf die Unterseite zu liegen kommt. Rechts das Gefäß für den Hall-Effekt, die rechteckige Platte mit den Hall-Elektroden *H* von der Schmalseite gesehen.

Die Verwendung von *Wechselstrom* zu Messungen an konzentrierten Lösungen ist wegen des Fehlens der Polarisation ganz unnötig (vgl. Kraus III und IV). Bei gutem Temperaturausgleich wurden für Stromlosigkeit nie mehr als 10^{-6} Volt zwischen den Hall- oder den Spannungselektroden beobachtet.

3. Bereitung der Substanz. Nach den älteren Messungen über die Löslichkeit des Li (Ruff und Geisel, l. c.) sollte es möglich sein, eine Lösung wohlbekannter Konzentration zu erhalten, indem man bei beliebiger Temperatur von einer Li-Lösung NH_3 abpumpt, bis der Dampfdruck dem für die gesättigte Lösung charakteristischen geringen Wert nahekommt, und die Lösung dann vom ausgeschiedenen Metall abgießt. Im Laufe dieser Arbeit erschien die genauere Untersuchung von Johnson und Piskur (l. c.), nach der die Löslichkeit mit sinkender Temperatur beträchtlich abnimmt. Dennoch behielt ich die unten beschriebene Methode zur Be-

reitung der Lösung bei, da ich beim Abkühlen der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung nie eine Ausscheidung von Metall beobachtet habe, und da eine geringe Beimengung eines einigemal besser leitenden Materials, wie es metallisches Lithium für die untersuchte Substanz darstellt, auf die Leitfähigkeit nur einen unwesentlichen Einfluß hat.

Wasserfreies Ammoniak von Kahlbaum wird zur völligen Trocknung in einem kleinen Stahlzylinder über Natrium aufbewahrt. Von dort wird es zu Beginn des Versuchs etwa mit Atmosphärendruck in ein mit Kohlensäure-Aceton gekühltes Vorratsgefäß überdestilliert. Zur Entfernung letzter Gasspuren wird von dort etwa ein Zehntel des NH_3 abgepumpt; auch das letzte Zehntel kommt wegen möglicher schwerflüchtiger Verunreinigungen nicht zur Verwendung. Ein Hg-Überlauf sichert gegen zu hohen Überdruck.

Lithium „in Würfeln" von Kahlbaum wird unter reinem Benzol geschnitten, möglichst blank geschabt, über dem Schliff *A* (Fig. 2), aus dem trockener Stickstoff ausströmt, rasch mit Filtrierpapier getrocknet, und in das Gefäß *M* eingeworfen. Dann wird schnell evakuiert und so lange gepumpt, bis der Druck in *M* bei längerem Stehen nicht über $^1/_{1000}$ mm steigt. Jetzt wird *M* mit Kohlensäure-Acetongemisch gekühlt und aus dem Vorratsgefäß Ammoniak eindestilliert, meist nur so viel, daß Li im Überschuß bleibt. Von der so bereiteten Lösung wird so viel abgepumpt, daß sie sicher überall an Li gesättigt ist. Zur Durchmischung der Lösung kann das ganze Gefäß *M* im Schliff *B* gedreht werden; außerdem liegt ein schaufelförmiger Rührer im Gefäß, der magnetisch angehoben werden kann. Das nach außen offene Röhrchen *T* dient zur Einführung eines Thermoelements für die Aufnahme von Abkühlungskurven. Nunmehr läßt man die bei -80^0 gesättigte Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Danach bleibt auch bei häufigem Durchmischen der Dampfdruck etwa 1 Stunde lang unter dem Gleichgewichtswert für die gesättigte Lösung trotz der mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeit. Nach hinreichend konstanter Einstellung des Druckes wird noch einmal kurz abgepumpt, so daß der Druck momentan weit unter den Gleichgewichtswert sinkt, und das Gefäß im Schliff *B* so weit gedreht, daß die Lösung in die Meßapparatur, in Fig. 2 z. B. eine Küvette zur Bestimmung des Halleffekts, fließt. Schließlich wird die Apparatur mit trockenem Stickstoff von etwa 500 mm Druck gefüllt. Dadurch wird die Lösung vollends durch die Abschmelzstelle getrieben, und das Abschmelzen geschieht ohne Gefahr des Springens, auch wenn sich beim Erwärmen aus hängengebliebenen Tropfen metallisches Li abscheidet; dieses verbindet sich mit dem Stickstoff zu Li_3N, das Glas nicht angreift. Außerdem soll der äußere Überdruck die Bildung von Gas-

blasen in der Lösung hintanhalten. Um das ganz zu verhindern, ist Kühlung auf möglichst tiefe Temperaturen, mindestens -80^0, erforderlich. Doch reichte die kurze zum Abschmelzen nötige Zeit fast immer aus, um einzelne kleine Bläschen entstehen zu lassen, die auch beim Kühlen nicht mehr verschwanden; sie bestehen also jedenfalls nicht nur aus NH_3-Gas. Daß sich in der Zeit von 2 bis 3 Minuten durch Zersetzung merkliche Mengen von H_2 bilden, ist kaum anzunehmen, denn die konzentrierte Li-Lösung kann stundenlang bei Zimmertemperatur stehen, bis sich pro ccm Lösung 1 ccm Gas von Atmosphärendruck gebildet hat. Die Erklärung muß vielmehr in der ungewöhnlichen Trägheit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Gasphase gesucht werden (Kraus VIII). Zur vollständigen Beseitigung jeder Wasserhaut werden die Versuchsgefäße vor Bereitung der Lösung im Vakuum bei 400^0 ausgeheizt, doch scheint diese wie andere Vorsichtsmaßregeln auf die Blasenbildung von wenig Einfluß. Jedoch wird bei sauberem Arbeiten die Glaswandung erst nach einiger Zeit benetzt[1]), so daß Blasen wenigstens erkannt werden können. Gestützt auf die Messung von Johnson und Piskur (l. c.) gebe ich für die untersuchte Lösung ein Molverhältnis $Li : NH_3 = 1 : (3{,}65 \pm 0{,}15)$ an, in das der nach diesen Autoren beim Abkühlen ausfallende Anteil des Li noch eingerechnet ist.

IV. Messungen.

1. Die *Dichte der Lösung* wurde durch direkte Volumenausmessung und Auswägung bestimmt. Es ergab sich bei $+19^0$: $d = 0{,}477 \pm 0{,}006$ und bei -80^0: $d = 0{,}495 \pm 0{,}006$. Die gesättigte Lösung von Lithium in Ammoniak ist demnach, soweit bekannt, die leichteste bei gewöhnlicher Temperatur existierende Flüssigkeit. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ergibt sich zu $0{,}00036 \pm 10\%$, also kleiner als ein Viertel von dem des reinen Ammoniaks in demselben Temperaturbereich ($= 0{,}0016$). Das Volumen der gesättigten Li-Lösung übertrifft demnach das der reinen Bestandteile bei -33^0 pro Mol Li um $39{,}5 \pm 2$ ccm. Bei -80^0 und Vergleich mit festem NH_3 wird der Volumenüberschuß pro Mol Li fast 50 ccm, hier übertrifft das Volumen der Lösung dasjenige der Bestandteile um 55%. Die Konzentration der Li-Atome in der gesättigten Lösung ergibt sich bei -80^0 zu $\mu_{Li} = 0{,}71 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³.

2. Feste Verbindung. Im Gegensatz zu Ruff und Zedner konnte ich für die gesättigte Lösung von Li einen wohldefinierten *Erstarrungspunkt* bei

[1]) Darin unterscheidet sich die gesättigte Li-Lösung vorteilhaft von den konzentrierten Na-Lösungen, die mit großer Geschwindigkeit an allen Glaswänden entlangkriechen.

$-181^0 \pm 3^0$ feststellen. Der größere Teil der Unsicherheit liegt dabei an der Eichung des Thermoelements. Die feste Substanz zeigt die gleiche kupferähnliche Farbe wie die Flüssigkeit und behält sie bis ins Gebiet des

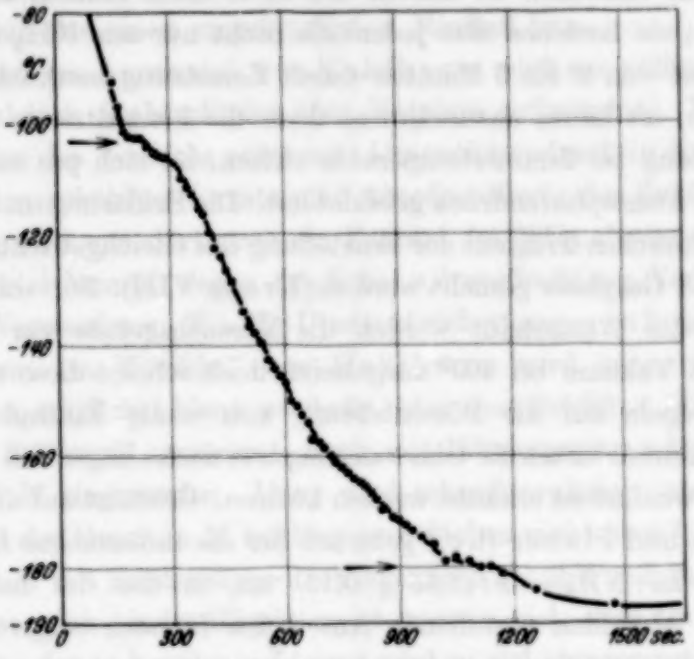


Fig. 3a. Abkühlungskurve einer Lösung von etwa 1 Li : 5 NH_3. Kühlung mit flüssiger Luft unter Zwischenschaltung eines Glasmantels. Haltepunkte bei -102^0 und -180^0.

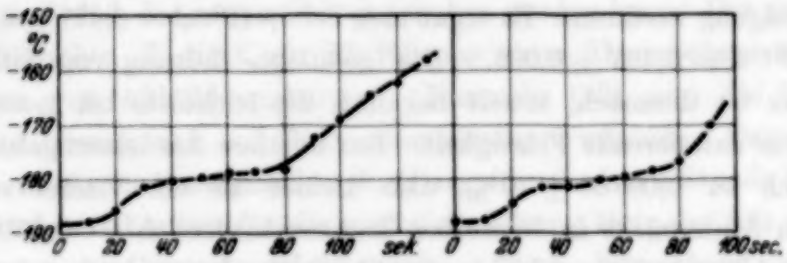


Fig. 3b. Fig. 3c.

Fig. 3b und 3c. Erwärmungskurven einer Lösung von etwa 1 Li : 4 NH_3. Nach Abkühlen durch direktes Eintauchen in flüssige Luft Erwärmung im freien Raum. Haltepunkt bei -180^0. Der weitere Verlauf der Kurve bis -50^0 ist vollkommen glatt.

flüssigen Wasserstoffs bei. Wir haben es hier also mit einer festen *Verbindung* zu tun. Die Festlegung des Schmelzpunktes geschah zunächst durch Abkühlungs- und Erwärmungskurven. Fig. 3a zeigt die Abkühlungskurve einer zu etwa drei Viertel an Li gesättigten Lösung; diese wurde, zur Verlangsamung der Abkühlung von einem zweiten Glasgefäß umgeben, möglichst tief in flüssige Luft getaucht. Der Haltepunkt bei -100^0 und

das anschließende flache Kurvenstück rührt von der Abscheidung des überschüssigen NH_3 her. Außerdem zeigt sich aber einwandfrei eine Abflachung bei -180^0; sie entspricht allerdings nur einer sehr geringen latenten Wärme, pro Mol NH_3 noch nicht einem Zehntel der Schmelzwärme des reinen NH_3, wie ein roher Vergleich der beiden Halteperioden an Fig. 3a zeigt. Beachtet man noch, daß man nur bei Verwendung frischer flüssiger Luft und Vermeidung zu starker Wärmezuleitung von außen wesentlich unter -180^0 kommen kann, so versteht man, daß Ruff und Zedner das Erstarren der Lösung nicht festgestellt haben. Noch deutlicher zeigt sich der Haltepunkt beim Wiedererwärmen. Die Fig. 3b und 3c sind an annähernd gesättigter Lösung aufgenommen, die im Gebiet von -100^0 keine Spur einer Abflachung zeigte. Das Gefäß mit der Substanz war hier direkt in flüssige Luft getaucht, um tiefere Ausgangstemperaturen zu erhalten. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Entfernen der Kühlung. Schließlich wurde das Schmelzen und Erstarren unmittelbar durch einen mit der Hand zu bewegenden Glasstab festgestellt, der nach Füllung des Gefäßes mit Stickstoff durch einen Schliff eingeführt wurde. Eindringende Luft störte nicht; denn die feste Substanz bleibt offen in flüssiger Luft tagelang blank. Beim Abkühlen war der Rührer 2^0 über dem angegebenen Schmelzpunkt ohne jeden Widerstand beweglich, 1^0 unter ihm jedoch schon vollkommen festgefroren. Beim Wiedererwärmen war 1^0 über dem Schmelzpunkt alles flüssig.

3. Spezifischer Widerstand im flüssigen und festen Zustand. Für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung ergab sich:

$$\varrho = 0{,}64 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm} \cdot \text{cm} \begin{matrix} + \ 3\ \% \\ - \ 20\ \% \end{matrix}.$$

Aus mehreren Meßreihen an verschiedenen Gefäßen ist das der niedrigste gefundene Wert. Es ist berechtigt, gerade diesen auszuwählen, weil hier alle systematischen Fehler einen zu *großen* Widerstand vortäuschen[1]). Aus demselben Grunde muß eine weitere Fehlergrenze nach unten zugelassen werden. Ihr Ausmaß ergibt sich daraus, daß bei zwei anderen Meßreihen 10 bzw. 20% höhere Werte des Widerstandes gefunden wurden. Die einzelne Probe zeigte den geringsten Wert ihres Widerstandes stets kurz nach dem Einfüllen.

[1]) Eine Auseinandersetzung mit einer Arbeit von F. Griengl, F. u. K. Steyskal, Monatsh. f. Chem. **63**, 394, 1934 kann deshalb unterbleiben. Diese Autoren finden für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung das Sechsfache des hier angegebenen Wertes. Bei der Na-Lösung kommen ähnliche Abweichungen gegen Messungen von Kraus vor.

Den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes konnte ich durch raschen Wechsel von Bädern der Temperaturen -80^0 und -120^0 (Pentanbad) zu $-0{,}0002$/grad $\pm 50\%$ bestimmen. Die Leitfähigkeit zeigt also mit zunehmender Temperatur einen ganz geringen Anstieg.

Beim *Erstarren* der Lösung sinkt der Widerstand auf etwa ein Viertel des für die Flüssigkeit gefundenen Wertes. Für -190^0 ergibt sich $\varrho = 0{,}133 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm $\pm 10\%$. Bei der Fehlerbestimmung fiel der große *Temperaturkoeffizient* ins Gewicht; durch Mischen von flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung konnte dieser zu $+0{,}02$/grad $\pm 50\%$ bestimmt werden. Abgesehen von einer langsamen Zunahme mit der ansteigenden Temperatur des Kühlmittels blieb der Widerstand der festen Substanz viele Stunden lang konstant.

Die auf den Gehalt an Li bezogene Äquivalentleitfähigkeit der Verbindung ergibt sich bei -190^0 aus der vorliegenden Messung zu $1{,}0 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol/cm}^3}$, also nahe gleich derjenigen im kompakten Metall bei gleicher Temperatur ($= 1{,}08 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol/cm}^3}$ [1]). Für die gesättigte Lösung bei -80^0 lauten die entsprechenden Zahlen $2{,}2 \cdot 10^6$ und $2{,}46 \cdot 10^6$.

4. Halleffekt der gesättigten Lösung bei -80^0. Versuche an zehn verschiedenen Proben von gesättigter Li-Lösung erbrachten als sicheres Ergebnis nur die Ungleichung: $|R| < 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec. Nach Gleichung (3), S. 745 folgt daraus die Konzentration der Elektronen $\mu_{El} > 0{,}42 \cdot 10^{-2}$ Mol pro cm³, das ist 60% der Atomkonzentration des Li. Eine genauere Messung war wegen störender Nebeneffekte unmöglich; diese waren oft erstaunlich konstant und kommutierten ziemlich gut mit Strom oder Feldstärke, im Gegensatz zu Störungen, die andere Autoren bei Messung des Halleffekts in Flüssigkeiten gefunden haben. Von einem wirklichen Halleffekt unterschieden sich im vorliegenden Falle die Störeffekte durch weitgehende Unabhängigkeit vom *Betrag* des Stromes und des Feldes; auch waren sie für jede Küvette vollkommen anders. Die Ursache liegt vielleicht in der Verschiebung von Bläschen oder von Bereichen etwas verschiedener Konzentration, von der die Leitfähigkeit ja sehr stark abhängt. Zur Festlegung der angegebenen Grenze dienten vier Versuche an drei verschiedenen Küvetten, bei denen die Störeffekte verhältnismäßig gering waren.

Über die Festlegung der oberen Grenze hinaus erlauben es die Messungen bei gemeinsamer Betrachtung, einen negativen Halleffekt mit $R = -1 \cdot 10^{-3}$

[1]) Nach den Messungen von W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. **7**, 775, 1930, interpoliert.

bis $2 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec als wahrscheinlich zu bezeichnen, doch ist dieses Ergebnis zu ungewiß, um weiter davon Gebrauch zu machen.

Zwei Messungen an verdünnten, etwa 1 normalen Lösungen zeigten, daß die Störeffekte hier mindestens proportional der Primärfeldstärke vergrößert sind. Damit war nach Gleichung (1), S. 745 die Auffindung des Halleffektes aussichtslos, selbst wenn die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit beim Verdünnen nur auf einer Verminderung der Zahl, nicht aber der Beweglichkeit der freien Elektronen beruhte.

5. Halleffekt der festen Verbindung. Nach Auffindung der festen Verbindung wurde der Halleffekt an dieser untersucht. Die Fig. 4a und 4b

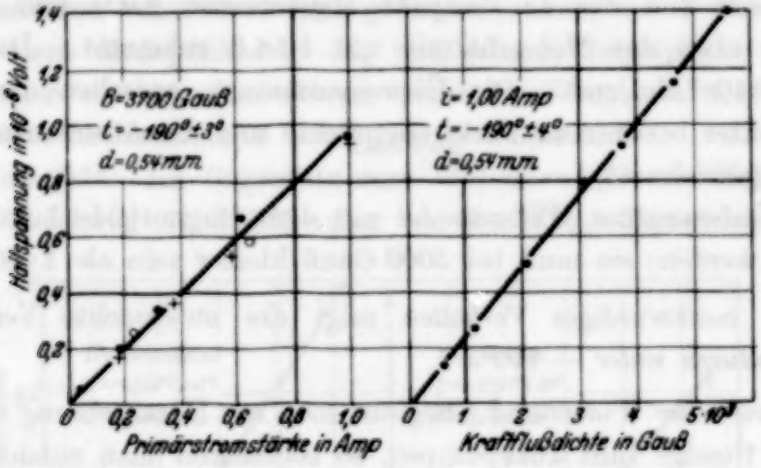


Fig. 4a. Fig. 4b.

Fig. 4a und 4b. Hall-Effekt der festen Verbindung im „normalen" Zustand.

zeigen die an einer 0,54 mm dicken Platte gefundene Hallspannung in Abhängigkeit von Stromstärke und magnetischer Kraftflußdichte. Jeder Punkt wurde durch Mitteln über die vier beim Kommutieren von Strom und Feld gemessenen Werte erhalten. Die Unsymmetrie der Ablesungen war bei den dargestellten Messungen bis 1 Amp. stets kleiner als 10%. Bei höheren Stromstärken war Symmetrie und Reproduzierbarkeit stärker gestört, wohl infolge von Stromwärme in den dünnen Zuleitungsdrähten. Die Punkte, Kreuze und Kreise in Fig. 4a entsprechen verschiedenen Meßreihen von 40 bzw. 10 Stunden Zeitabstand. Zwischen der ersten und zweiten Reihe war die Substanz außerdem für 1 Minute aus dem Kühlgefäß entfernt worden. Die Abweichung der Mittelwerte der einzelnen Reihen liegt unter 5%; nicht größer war der Einfluß einer Temperaturänderung von 6°.

Als Mittelwert ergibt sich:

$$R = -1{,}38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} \pm 10\%.$$

Daraus folgt nach Gleichung (1), S. 745 eine mittlere Beweglichkeit der Leitungselektronen von $1{,}04 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ und nach Gleichung (3) eine Konzentration von $\mu_{El} = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³.

Zur Berechnung der Atomkonzentration nehmen wir eine Volumenverringerung von 5% beim Erstarren an; es wurde kein Anzeichen dafür beobachtet, daß sie besonders groß wäre. Dann ergibt sich unter Zugrundelegung des Molverhältnisses 1 : 3,65 die Atomkonzentration $\mu_{Li} = 0{,}76 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³. Nach den Löslichkeitsbestimmungen von Johnson und Piskur (l. c.) ist jedoch anzunehmen, daß sich beim Abkühlen ein Teil des Li kompakt abgeschieden hat[1]) und daß der Verbindung etwa das Molverhältnis von 1 : 4,0 zukommt. Dann wird $\mu_{Li} = 0{,}71 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³. Die Übereinstimmung zwischen der mittels des Halleffektes bestimmten Elektronendichte und der Atomkonzentration ist also ausgezeichnet[2]).

Eine *Änderung* des *Widerstandes* mit dem Magnetfelde konnte nicht beobachtet werden; sie muß bei 5000 Gauß kleiner sein als 1 : 5000.

6. Ein merkwürdiges *Verhalten* zeigt die untersuchte Verbindung bei *Temperaturen unter* — 190°.

a) Spezifischer Widerstand. Beginnt man zur Herabsetzung der Temperatur die flüssige Luft abzupumpen, so beobachtet man zunächst, dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend, ein Abnehmen des Widerstandes. Alsbald tritt aber eine sprunghafte Zunahme auf, die sich in manchen Fällen noch einmal wiederholt. Dazwischen zeigt sich immer wieder die stetige Abnahme des Widerstandes mit der sinkenden Temperatur. Beim Endzustand von $-215^0 \pm 4^0$ wurden 1,1- bis 1,5mal höhere Widerstände beobachtet als bei — 190°. Bei allmählichem Wiedererwärmen steigt der Widerstand bis zur Erreichung der Siedetemperatur der flüssigen Luft gleichmäßig um rund 25% an, um dann wieder beinahe sprunghaft auf den Ausgangswert zurückzugehen. Diese plötzliche Abnahme des Widerstandes, in einem Fal'e auch der jähe Anstieg beim Abkühlen,

[1]) Der durch die Beimengung von kompaktem Li zur Verbindung entstehende relative Fehler im experimentellen Wert der Leitfähigkeit und der Hallkonstante ist kleiner als der relative Betrag der Verunreinigung. Der Beweis dieser Behauptung beruht auf den Tatsachen, daß 1. der gemessene Halleffekt ebenso wie der des reinen Li dem theoretischen Wert entspricht, und 2. die Äquivalentleitfähigkeit des Li im reinen Metall und in der Verbindung etwa gleich sind. — [2]) Bei Benutzung der Formel der klassischen Elektronentheorie wird μ_{El} etwa 20% größer als μ_{Li}, was offenbar nicht richtig sein kann. Die Diskrepanz liegt eben außerhalb der Fehlergrenze.

war mit einem klirrenden Geräusch verbunden. Meist bekommt das Gefäß Sprünge. Es geht also hier eine Volumenänderung vor sich.

Dieser Sachverhalt kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Substanz im Bereich von -200^0 eine Umwandlung erleidet, bei der eine beträchtliche Zunahme der Dichte erfolgt. Dabei entstehende Risse und Lücken sind eine hinreichende Ursache für den erhöhten Widerstand, ohne daß über den wahren spezifischen Widerstand eine Aussage möglich wäre.

So wird auch verständlich, daß der spezifische Widerstand bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ($-252{,}8^0$) an einer Probe dreimal, an einer anderen zehnmal so groß gefunden wurde, wie in flüssiger Luft. Zwischen dem Siedepunkt des H_2 und seinem Tripelpunkt ($-259{,}2^0$) wurde wieder ein reproduzierbarer, negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes beobachtet; es ist: $\varrho_{258}/\varrho_{252} = 0{,}61$.

b) Halleffekt. Im Gegensatz zum Widerstand ist die Hallspannung, die nach Gleichung (3), S. 745 außer von den Materialkonstanten nur von

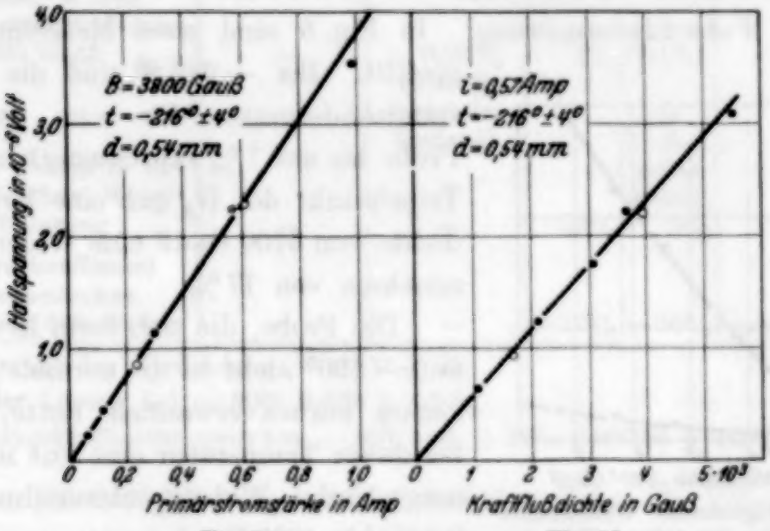


Fig. 5a. Fig. 5b.

Fig. 5a und 5b. Halleffekt der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase; man beachte den gegen Fig. 4 im Verhältnis 5:2 verkleinerten Spannungsmaßstab.

der mittleren Dicke des Leiters abhängt, gegen Sprünge und Inhomogenitäten wenig empfindlich, solange sich diese während der Messungen nicht ändern. In der Tat ließ sich eine Hallkonstante für $-216^0 \pm 4^0$ einwandfrei festlegen, und zwar gilt: $R = -5{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec $\pm 10\%$ (Fig. 5a und 5b). Der Temperaturkoeffizient von R ist sowohl bei -190^0 wie bei -215^0 kaum größer als 1% und läßt keinesfalls den Unterschied um den Faktor 4 zwischen -190 und -215^0 als einfachen

Temperaturgang deuten. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen ist reproduzierbar: zwischen den in Fig. 5a und 5b durch Punkte und Kreise dargestellten Messungen lagen 24 Stunden; in dieser Zeit war die Substanz auf -188^0 erwärmt worden und hatte bei -190^0 den normalen Halleffekt gezeigt (dargestellt in Fig. 4a durch die Kreise). Die Rückkehr des Halleffektes auf den Ausgangswert erfolgt beim oder nach dem Wiedererwärmen anscheinend ebenso sprunghaft wie die des (scheinbaren) spezifischen Widerstandes.

In einem besonderen Fall, wo die Substanz von -252^0 auf -190^0 erwärmt wurde, trat die Rückverwandlung überhaupt nicht mehr ein. Der Widerstand blieb auf dem Doppelten des richtigen Wertes. Die Hallkonstante war $R = -4{,}9 \cdot 10^{-3}$ cm³/Amp. sec, also mehr als dreimal so groß wie sonst bei dieser Temperatur, aber unter Berücksichtigung eines Temperaturkoeffizienten in guter Übereinstimmung mit dem bei -216^0 gefundenen Wert. Damit ist die Existenz von zwei Phasen, die sich mit Verzögerung umlagern, erwiesen.

c) Ein besonderes Kennzeichen der neuen Phase ist eine beträchtliche *magnetische Widerstandsänderung.* In Fig. 6 sind zwei Meßreihen dargestellt. Bei $-252{,}8^0$ sind die Widerstandsänderungen für eine gegebene Probe bis auf 1% reproduzierbar. Beim Tripelpunkt des H_2 gab eine Kraftflußdichte von 3700 Gauß eine Widerstandszunahme von 17%.

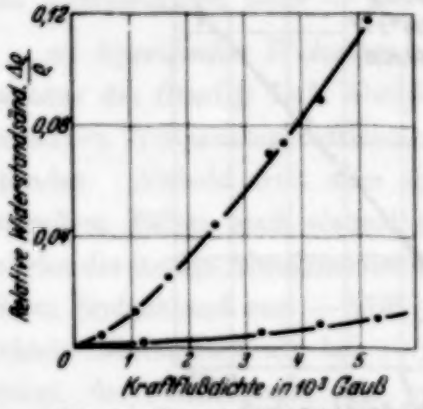


Fig. 6. Magnetische Widerstandsänderung der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase. Die flache Kurve bei etwa -205^0, die steile bei $-252{,}8^0$

Die Probe, die sich beim Erwärmen auf -190^0 nicht in die normale Modifikation zurückverwandelt hatte, zeigte bei dieser Temperatur eine gut meßbare magnetische Widerstandszunahme von 0,4% bei 4000 Gauß.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

V. Über die Struktur der festen Verbindung und der Lösung.

Eine Extrapolation der Löslichkeitskurve des Li führt für -180^0 ungefähr auf ein Molverhältnis $Li : NH_3 = 1 : 4$. Für die feste Verbindung bietet sich also zwanglos die Formel $Li(NH_3)_4$. Im Anschluß an die Vorstellungen von Kraus und Biltz (vgl. Abschnitt I, § 5) über die Erdalkaliammine nehmen wir an, daß diese Verbindung aus einem Gitter von Kom-

Tabelle 1.

Temperatur:	− 80 193	− 190 83	− 215 58	− 252,8 21	Centigrad Grad abs.
Spezifischer Widerstand	0,64	0,133	etwa 1,5[1])	etwa 4[1])	$\cdot 10^{-4}$ Ohm · cm
Relativer Fehler im Widerstand	20 %	10 %	—	—	
Temperaturkoeffizient des Widerstandes . .	− 0,02 %	+ 2 %	+ 2 %	+ 8 %	pro Grad
Hallkonstante	$\lvert R\rvert < 2{,}5$ ($R = -1{,}5$?)	− 1,38 (− 4,9 instabiler Zustand)	− 5,4	—	$\cdot 10^{-3}$ cm³/Amp.sec
Relativer Fehler in der Hallkonstante . . .	—	10 %	10 %	—	
Temperaturkoeffizient des Halleffektes . .	—	< 1 %	etwa −1 %[2])	—	pro Grad
Magnetische Widerstandsänderung für 4000 Gauß . . .	—	< 0,02 % (0,4 % instabiler Zustand)	2%	7,4 % für einzelne Probe	
Relativer Fehler in der magnetischen Widerstandsänderung . . .	—	—	50%	3%	
Temperaturkoeffizient der magnetischen Widerstandsänderung	—	—	−10%	−30%	pro Grad

Schmelzpunkt der Verbindung: $-181^0 \pm 3^0$,
Dichte der Lösung bei -80^0: $0{,}495 \pm 1{,}5$ %,
Ausdehnungskoeffizient zwischen -80^0 und $+20^0$: $0{,}00036 \pm 10$ %.

plexionen $[Li(NH_3)_4]^+$ aufgebaut ist, zwischen denen die Valenzelektronen so frei wie im Alkalimetall selbst beweglich sind. Was aber für die Erdalkaliverbindungen nur Hypothese war, ist jetzt für die neue Verbindung $Li(NH_3)_4$ durch die Messung des spezifischen Widerstandes, seines positiven Temperaturkoeffizienten und besonders des Halleffektes bei -190^0 gut fundiert.

Dagegen läßt der höhere Wert des Halleffektes für die unter -200^0 beständige Phase schließen, daß hier nicht mehr alle Elektronen frei sind; die große magnetische Widerstandsänderung erinnert an Halbleiter.

[1]) Die Werte sind keine Materialkonstanten, sondern durch Schrumpfung entstellt. — [2]) Das negative Zeichen bedeutet Abnahme des *Betrages* des Halleffektes mit steigender Temperatur.

Das Verhältnis der Widerstände der gesättigten Lösung des Li und der festen Verbindung beim Schmelzpunkt ergibt sich durch Extrapolation zu 1 : 4,1; von dieser Größenordnung ist die Widerstandszunahme beim Schmelzen reiner Metalle. Die Schmelzwärme ist außerordentlich klein; die Farbe bleibt unverändert. Alles spricht dafür, daß die *gesättigte Lösung des* Li *in* NH_3 als die *geschmolzene Verbindung* Li $(NH_3)_4$ zu betrachten ist.

Die Auffassung von Benoit (vgl. S. 743) erhält so eine neue Stütze. Das Gegenargument von Kraus, die Überschreitung des ganzzahligen Molverhältnisses, ist nicht mehr entscheidend, nachdem in neuerer Zeit sogar kristallisierte Verbindungen, besonders intermetallische, bekanntgeworden sind, die nur bei einer gewissen Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen existenzfähig sind[1]). Gewiß kann der Standpunkt vertreten werden, daß man die Bezeichnung „chemische Verbindung" Systemen mit ganzzahligem Molverhältnis vorzubehalten hat. Unsere Auffassung von der *Struktur* der gesättigten Lösung wird dadurch nicht berührt. Wir nehmen an, daß wie bei der festen Verbindung *alle* Elektronen frei beweglich sind, während die NH_3-Moleküle von den Li-Ionen festgehalten werden. Demnach werden 4 NH_3-Moleküle von dem positiven Li-Ion mit größerer Energie gebunden als von dem negativen Elektron.

Die an der Flüssigkeit experimentell gesicherte untere Grenze von 60% für den freien Anteil der Elektronen ist mit dieser Annahme in Übereinstimmung und würde auch ohne Kenntnis des festen Körpers die Krausschen Vorstellungen eines Gleichgewichts zwischen freien und solvatisierten Elektronen für die *gesättigte* Lösung des Li unwahrscheinlich machen.

Betrachten wir die Verbindung Li $(NH_3)_4$ als ein alkaliähnliches Metall, so schließt sie sich in mancher Hinsicht der Reihe der Alkalien nach dem Cäsium an:

1. Sie hat den tiefsten Schmelzpunkt.

2. Die bisher rätselhafte Volumenzunahme bei der Bildung der Lösungen und der festen Verbindung erscheint hier als Folge der bekannten Tatsache, daß zwischen dem Ionen- und Atomvolumen eine Differenz — auch Elektronenraum genannt[2]) — besteht, die in der Reihe der Alkalien von 11 ccm beim Li auf 40 ccm beim Cs anwächst. Nach Biltz[3]) ist allgemein das Volumen eines Amminions recht genau gleich der Summe der Volumina des Zentralions und der angelagerten NH_3-Moleküle. Sei Z die Volumen-

[1]) Z. B.: E. Zintl u. A. Harder: ZS. f. phys. Chem. (A) **154**, 63ff., 1931. — [2]) W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe. S. 207. Leipzig 1934. — [3]) Ebenda S. 332 ff.

zunahme bei der Bildung von 1 Mol der Verbindung und E der Elektronenraum, so gilt:

$$V_{[Li(NH_3)_4]^+} = 4\,V_{NH_3} + V_{Li^+} = 80\,cm^3 \text{ (berechnet)},$$
$$V_{Li(NH_3)_4} = 4\,V_{NH_3} + V_{Li} + Z = 140\,cm^3 \text{ (gemessen)},$$
$$V_{Li} = V_{Li^+} + E_{Li} = 11\,cm^3 \text{ (gemessen)}.$$

Durch Subtraktion der ersten Gleichung von der zweiten und Addition der dritten folgt:

$$V_{Li(NH_3)_4} - V_{[Li(NH_3)_4]^+} = E_{Li(NH_3)_4} = E_{Li} + Z = 60\,cm^3.$$

Das „Komplexmetall" $Li(NH_3)_4$ hat also ein größeres Ionenvolumen als alle echten Metalle und dementsprechend einen größeren Elektronenraum. Die Volumenzunahme beim Entstehen der festen oder flüssigen Verbindung (gesättigten Lösung) ist die Differenz der Elektronenräume des Komplexmetalls und des Lithiums.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herbst 1932 bis Sommer 1934 auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Prof. Dr. J. Franck, ausgeführt, dem ich größten Dank schulde. Den Assistenten des Instituts, vor allem Herrn Dr. W. Kröbel, danke ich für viele experimentelle Ratschläge. Besonders verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. K. Clusius für Überlassung von flüssigem Wasserstoff aus dem Physikalisch-Chemischen Institut und Beratung für Arbeiten bei tiefen Temperaturen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder.

Von **W. Schaffernicht** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1935.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der eine genügend fehlerfreie Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder möglich ist. Das umzuwandelnde Lichtbild wird auf eine lichtelektrische Kathode projiziert. Die dort ausgelösten Elektronen werden mit einer Anodenspannung von einigen Tausend Volt beschleunigt und durch eine magnetische Linse in der Ebene eines Fluoreszenzschirmes zu einem elektrischen Bild vereinigt. Es werden die Abbildungsbedingungen bei der benutzten Versuchszelle diskutiert und einige Ergebnisse mitgeteilt.

Wie in einer Arbeit von E. Brüche[1]) gezeigt wurde, läßt sich eine *photoelektrische* Kathode elektronenoptisch abbilden. Die mit ultraviolettem Licht aus einer photoelektrischen Metallschicht ausgelösten Elektronen werden durch eine hohe Anodenspannung beschleunigt und durch die Wirkung des Beschleunigungsfeldes und einer magnetischen Linse in der Ebene eines Fluoreszenzschirmes zu einem Elektronenbild vereinigt, das durch das Aufleuchten des Schirmes sichtbar wird.

Diese Methode läßt sich in zweifacher Weise anwenden. Erstens kann man bei *gleichmäßiger* Beleuchtung einer lichtelektrisch *inhomogenen* Kathode die Oberflächenstruktur und die spezifische Elektronenemission an den einzelnen Stellen der Kathode untersuchen[2]). Zweitens kann man auf eine *gleichmäßig empfindliche* Kathode eine *inhomogene* Lichtverteilung, z. B. ein Lichtbild, projizieren und dadurch an den einzelnen Stellen der Kathode eine verschieden starke Emission von Elektronen erzeugen. Auf diese Weise läßt sich ein Lichtbild in ein Elektronenbild umwandeln. Diese zweite Möglichkeit eröffnet im besonderen der Fernsehtechnik einen neuen Entwicklungsweg, wie es in der Monographie der geometrischen Elektronenoptik näher ausgeführt ist[3]). Hier konnte auch bereits über die ersten

[1]) E. Brüche, ZS. f. Phys. **86**, 448, 1933. — [2]) J. Pohl, ZS. f. techn. Phys. **12**, 579, 1934; H. Mahl, Tschermaks mineralog. u. petrogr. Mitt., im Druck. — [3]) E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin, Springer, 1934. Dort wurde S. 262 gesagt: „Die Tatsache, daß eine lichtelektrische Platte sich elektronenoptisch abbilden läßt, wird vielleicht später insofern technische Bedeutung erlangen, als es jetzt auch möglich sein muß, einen lichtoptischen Strahlengang in einen elektronenoptischen Strahlengang umzuwandeln. Projizieren wir etwa das Bild mittels eines Achromaten auf eine plane Kaliumschicht und erzeugen wir mit den ausgelösten lichtelektrischen Elektronen ein

Versuche dieser Art, die J. Pohl durchführte, berichtet werden. Pohl konnte zeigen, daß sich ein mit ultraviolettem Licht auf eine Platinfolie projiziertes Bild eines Metallnetzes in ein entsprechendes Elektronenbild umwandeln läßt. In Fig. 1 ist ein solches von Pohl aufgenommenes Netzbild wiedergegeben.

Fig. 1. Elektronenbild eines Netzes nach J. Pohl[1]).

Es soll im folgenden über unsere weiteren in dieser Richtung erhaltenen Ergebnisse berichtet werden. Zunächst ist noch vorauszuschicken, daß mehrfach in inzwischen erschienenen Arbeiten der Gedanke der Umwandlung eines Lichtbildes in ein Elektronenbild diskutiert und zum Teil auch experimentell aufgegriffen ist, ohne daß uns allerdings genügend fehlerfrei umgewandelte Bilder bekanntgeworden sind. So versuchten Holst, de Boer, Teves und Veenemans[2]), eine Empfindlichkeitssteigerung der photographischen Platte dadurch zu erreichen, daß sie das aufzunehmende Lichtbild auf eine Photoschicht projizierten, hinter der sich als Anode eine photographische Platte befand. Die aus der Photoschicht ausgelösten Elektronen wurden durch die Anodenspannung beschleunigt, so daß sie mit großer Energie auf die photographische Platte trafen und auf dieser eine dem ursprünglichen Bild entsprechende Schwärzungsverteilung erzeugten. Diese Methode, die es ermöglicht, bei Verwendung von ultrarotempfindlichen Photoschichten auch Aufnahmen dieses Spektralgebietes vorzunehmen, arbeitet also ohne elektrische oder magnetische Abbildungselemente, wie sie zur Erzeugung eines genügend scharfen und unverzerrten Bildes erforderlich sind. Weiterhin geht aus einer Veröffentlichung von Farnsworth[3]) hervor, daß das Problem der elektronenoptischen Bildumwandlung auch in der amerikanischen Fernsehtechnik Beachtung gefunden hat. Farnsworth berichtet über die ersten Ergebnisse der elektronenoptischen Bildaufnahme, Verstärkung und Fernsehübertragung und gibt an, auf diese Weise merkliche Fortschritte erzielt zu haben. Farnsworth schließt den Elektronenstrahlengang vollkommen durch ein langes

---

elektronenoptisches Bild, so werden wir für die „Steuerung" und das „Auffangen" dieses Bildes alle die Vorteile besitzen, die der elektronenoptische Strahlengang gegenüber dem lichtoptischen aufweist."

[1]) Entnommen aus E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik; Fig. 323, S. 264. — [2]) G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934. — [3]) P. T. Farnsworth, Journ. Frankl. Inst. **218**, 411, 1934.

homogenes Magnetfeld ein und erhält dadurch eine Bildumwandlung im unveränderten Maßstab.

Unsere Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Ihr wesentlicher Bestandteil ist eine große Photozelle, in der sich als Anode A und Kathode K zwei chemisch niedergeschlagene Silberspiegel befinden. Die Kathode ist mit einer dünnen lichtelektrischen Schicht aus Kalium versehen, die mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung D aufgedampft wird. Mit der Linse L wird auf der Kathode das lichtoptische Bild eines von der Lichtquelle Q durchleuchteten oder eines beleuchteten Gegenstandes G entworfen.

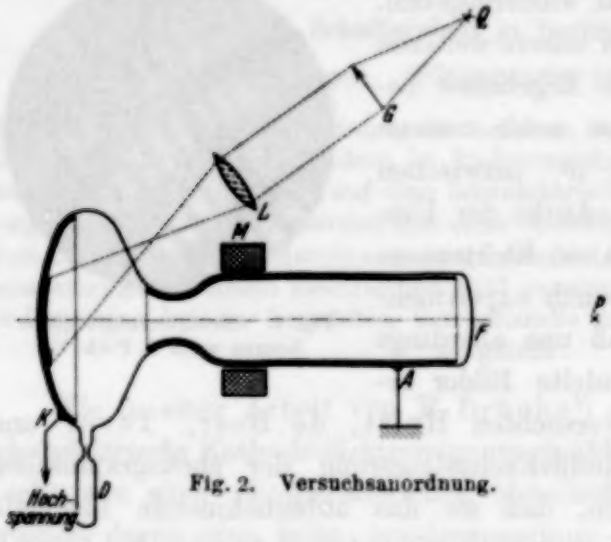


Fig. 2. Versuchsanordnung.

Entsprechend der Helligkeitsverteilung des lichtoptischen Bildes entsteht an den einzelnen Stellen der lichtelektrischen Kathode eine verschieden starke Elektronenemission. Die Elektronen werden durch das Anodenpotential, das bei den bisherigen Versuchen zwischen 1000 und 20000 Volt (Gleichrichter oder Influenzmaschine) gewählt wurde, beschleunigt und durch die magnetische Linse M in der Ebene des Fluoreszenzschirmes, der an der Stelle F an der Innenwand des Rohres aufgetragen ist, zu einem elektrischen Bilde vereinigt. Das elektrische Bild wird durch die auf den Schirm treffenden Elektronen sichtbar und kann von der Stelle P aus photographisch aufgenommen werden. Als magnetische Linse wurde eine ungepanzerte Magnetspule benutzt, deren Durchmesser 10 cm und deren Breite 3 cm betrugen. Die Spule hatte 3000 Windungen und wurde mit ungefähr 0,3 Amp. belastet. In Fig. 3 ist eine photographische Aufnahme der im Betrieb befindlichen Versuchsanordnung wiedergegeben. Bei dieser Aufnahme wurde das auf die Photokathode projizierte Lichtbild LB eines Kreuzes in ein entsprechendes Elektronenbild EB umgewandelt.

Die Versuchszellen, deren Länge in der Achsenrichtung etwa 40 cm betrug, wurden, nachdem sie ausgeheizt, gut evakuiert und mit einem Kaliumbelag versehen waren, abgeschmolzen. Die Herstellung einer brauchbaren photoelektrischen Schicht war mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Die Kaliumschicht mußte einerseits eine möglichst hohe Empfind-

lichkeit besitzen und andererseits aber auch stabil gegen Spannungsbelastung bis zu 20 kV sein. Außerdem war eine Homogenität der Photo-

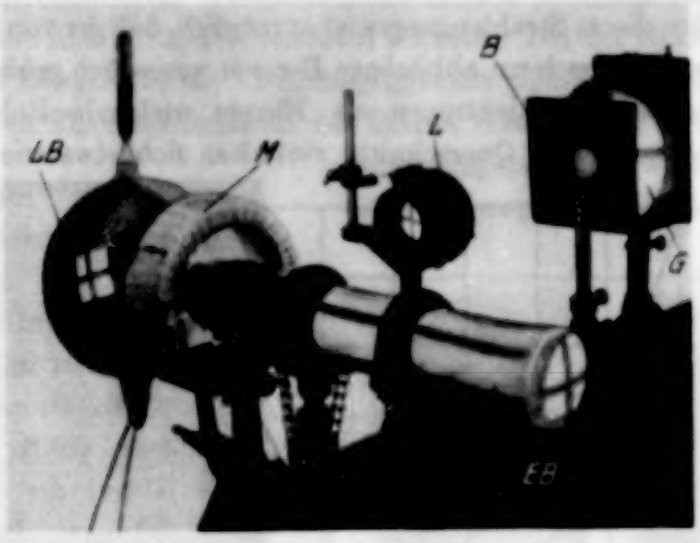


Fig. 3. Versuchsanordnung im Betrieb. *G* Gegenstand, *B* Blende, *L* Linse, *LB* Lichtbild, *M* magnetische Linse, *EB* Elektronenbild.

schicht über den gesamten Bereich der Kathode erforderlich, um eine gleichmäßige Emissionsverteilung über den vollen Querschnitt der Photozelle zu erhalten.

Wir haben die aus Fig. 2 und 3 ersichtliche Form der Versuchsrohre gewählt, um das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode so zu gestalten, daß ein möglichst großer Bereich der Kathode ohne merkliche Fehler (Unschärfen und Verzerrungen) elektronenoptisch abgebildet werden kann. Die Feldverteilung innerhalb der Versuchsrohre ist in Fig. 4 dargestellt. Sie wurde ohne besondere Berücksichtigung der Glaswände bestimmt an einem vergrößerten Modell im elektrolytischen Trog[1]). Die Potentialflächen verlaufen so, daß zunächst eine sammelnde und anschließend eine zerstreuende Wirkung (Sammel- und Zerstreuungslinse) für die aus der Kathode ausgelösten Elektronen entsteht. Insgesamt überwiegt die Eigenschaft der

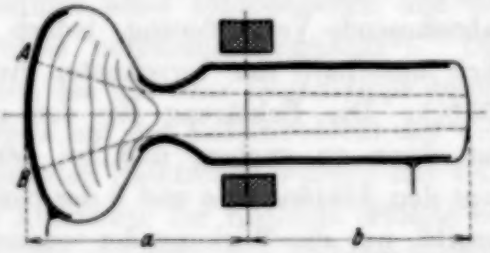


Fig. 4. Feldverteilung innerhalb des Versuchsrohres.

[1]) Es besteht die Möglichkeit, daß die Feldverteilung bei in Betrieb befindlichen Rohren noch eine geringe Änderung infolge von Raumladungen erfährt

Zerstreuungslinse, so daß bei nicht eingeschalteter magnetischer Linse die aus dem Bereich AB der Kathode herkommenden Elektronen sich etwa zwischen den beiden in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Grenzstrahlen bewegen. Infolge dieses Strahlenganges ist es möglich, daß der von der Kathode auf dem Fluoreszenzschirm abbildbare Bereich wesentlich größer ist als die im Strahlengang der Elektronen als Blende wirkende Rohrverengung. Die Durchmesser beider Querschnitte verhalten sich etwa wie 2 : 1.

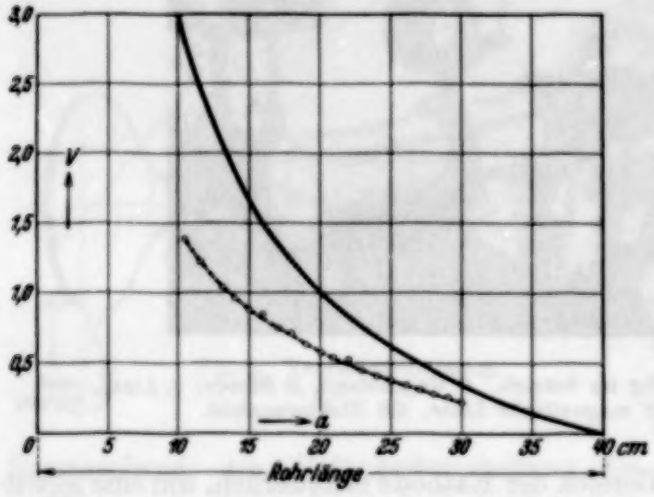


Fig. 5. ——— Berechnete und ------ beobachtete Vergrößerungskurven der Versuchsanordnung.

Die Linsenwirkung des elektrischen Feldes hat auch einen merklichen Einfluß auf die Vergrößerung (Größe des elektronenoptischen Bildes: Größe des Lichtbildes) der Versuchsanordnung. In Fig. 5 ist die beobachtende (gestrichelte Kurve) und die aus der Stellung der magnetischen Linse berechnete (ausgezeichnete Kurve) Vergrößerung V als Funktion der Entfernung a (Fig. 4) der magnetischen Linse von der Kathode dargestellt. Beide Kurven ergeben mit zunehmender Linsenentfernung von der Kathode eine abnehmende Vergrößerung, jedoch liegt die beobachtete Kurve wesentlich unterhalb der berechneten (im Beobachtungsintervall etwa 50 bis 60%). Die Erklärung für den abweichenden Verlauf beider Kurven ist darin zu suchen, daß bei der berechneten Vergrößerung, die sich aus den Abständen a und b der magnetischen Linse von Objekt und Bild ergibt, nur die Wirkung der magnetischen und nicht die der elektrischen Linse in Betracht gezogen wurde. Die gemeinsame Wirkung beider Linsen kann man sich vereinigt denken in der Wirkung einer Ersatzlinse, und man kann aus der Lage der Ersatzlinse und der beobachteten Vergrößerung die Eigenschaften der elektrischen Linse bestimmen. Da die beobachtete Vergrößerung in jedem Falle kleiner ist als die für die magnetische Linse berechnete, folgt, daß der Abstand vom Objekt bei der Ersatzlinse größer ist als bei der magnetischen Linse, d. h. um die Brechkraft der Ersatzlinse zu erhalten, muß die Wirkung der magnetischen Sammellinse durch eine zerstreuende Wirkung der elektrischen Linse ergänzt werden.

Ein weiterer Vorteil der Anordnung von Kathode und Anode besteht darin, daß die Randstörungen des Feldes und etwaige Wandladungen an den freien, unversilberten Glasflächen des Rohres praktisch keinen Einfluß auf den für die Abbildung ausgenutzten zentralen Teil des Rohres haben. In Fig. 6 ist als Beispiel für die Abbildungsgüte die photographische Aufnahme eines auf dem Fluoreszenzschirm des Rohres erzeugten elektrischen Bildes wiedergegeben. Es wurde durch die elektronenoptische Abbildung des auf

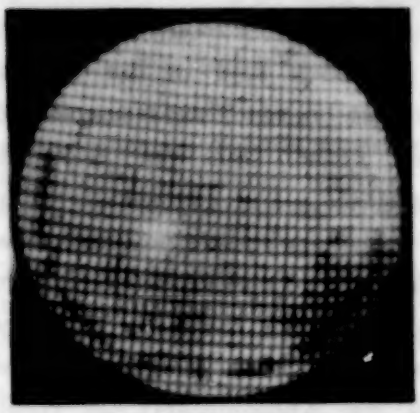


Fig. 6. Elektronenbild eines Netzes.

Lichtbild. Elektronenbild.

Fig. 7. Vergleich eines Lichtbildes und eines Elektronenbildes.

der Kathode entworfenen Lichtbildes eines Gitters erhalten. Aus den Aufnahmen ist zu ersehen, daß im gesamten Bildbereich keine merklichen Fehler vorhanden sind[1]).

Zur Beurteilung der praktischen Bedeutung der Bildumwandlung sind in Fig. 7 die photographischen Aufnahmen eines lichtoptischen und des dazugehörigen elektronenoptischen Bildes nebeneinandergestellt[2]). Das lichtoptische Original war ein Diapositiv, das mit einer Bogenlampe durchstrahlt und einer photographischen Optik auf der Kaliumschicht des Versuchsrohres abgebildet war. Die ausgelösten Elektronen wurden mit 4 kV beschleunigt. Die elektronenoptische Abbildung der Kathode erfolgte bei einer Vergrößerung von rund 0,5. Die Photographie des Elektronenbildes wurde mit einer 4,5-Optik in einer $^1/_{25}$ sec aufgenommen. Aus dem Vergleich von Licht- und Elektronenbild geht hervor, daß sich beide hinsichtlich

[1]) Die Flecken in der Aufnahme (Fig. 6) sind bedingt durch das Korn und teilweise schon zerstörte Stellen des Fluoreszenzschirmes. Die Krümmung der Gitterlinien ist infolge der Bildprojektion durch die gekrümmte Glaswand des Versuchsrohres schon im Lichtbild vorhanden. — [2]) Ein kleiner Flecken auf der linken Seite des Elektronenbildes wurde beseitigt. Das lichtoptische Original wurde bei der Projektion durch die Glaswand des Versuchsrohres etwas verzerrt. Das hier wiedergegebene Lichtbild ist in entsprechender Weise verändert worden.

ihrer Form und Helligkeitsverteilung nur wenig voneinander unterscheiden. Die elektronenoptische Abbildung beleuchteter Gegenstände gelang ebenfalls, allerdings erforderte in diesem Falle die photographische Aufnahme des Elektronenbildes entsprechend längere Belichtungszeiten.

Für die praktische Bedeutung ist es von Interesse zu wissen, wie „lichtstark" die Bildumwandlungsanordnung ist. Die Helligkeit des elektronenoptischen Bildes auf dem Fluoreszenzschirm ist abhängig von dem Energieumsatz in der photoelektrischen Schicht auf der Kathode und in der Leuchtsubstanz auf dem Fluoreszenzschirm. In beiden Fällen liegt der Ausbutefaktor unter 1. Der Helligkeitsverlust bei der Bildumwandlung kann allerdings wieder kompensiert werden durch eine genügend hohe Wahl des Beschleunigungspotentials der Elektronen. In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Helligkeit H des elektronenoptischen Bildes (gemessen mit einer Photozelle) als Funktion der Beschleunigungsspannung B der Elektronen dargestellt. Die Kurve zeigt, daß mit zunehmender Beschleunigungsspannung die Helligkeit des auf dem Fluoreszenzschirm entworfenen elektronenoptischen Bildes stark ansteigt. Bei unseren Versuchen stimmten die Helligkeiten der Licht- und Elektronenbilder etwa bei 8 kV überein.

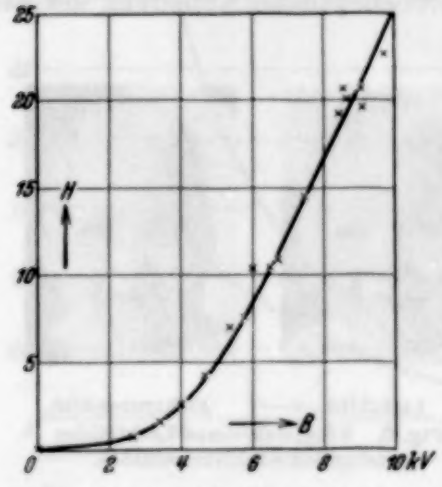


Fig. 8. Abhängigkeit der Helligkeit H des Elektronenbildes von der Beschleunigungsspannung B der Elektronen.

Wir sind nach diesen Versuchen überzeugt, daß die Methode der Umwandlung eines Lichtbildes in ein Elektronenbild in Zukunft noch mannigfache Anwendungen finden wird. Es ist des weiteren eine technische Entwicklungsfrage, durch Anwendung empfindlicher Cäsiumschichten und hoch empfindlicher Leuchtschirme die Leistungsfähigkeit der Übertragungseinrichtung wesentlich zu steigern. Dabei wird man „durchsichtige", von rückwärts beleuchtete Photoschichten anstreben, wie sie Holst und Mitarbeiter[1]) bei ihrem Abbildungsverfahren beschrieben haben und wie sie neuerdings von W. Kluge[2]) in einer Arbeit dieses Heftes einer näheren Untersuchung unterzogen wurden.

[1]) G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934. — [2]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **93**, 789, 1935.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters.

Von **Teh-hsin Kuo** in München.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1935.)

In einem sogenannten Gegentakt-Wechselrichter mit Selbsterregung spielen sich eigenartige Schwingungsvorgänge ab, deren Berechnung allgemein als sehr kompliziert betrachtet wurde. Anfang 1933 hat W. Schilling ein Verfahren angegeben[1]), wobei er durch einen Kunstgriff das Problem in eine Aufgabe rein sinusförmiger Wechselströme verwandelte und der Hauptteil der Berechnung letzten Endes auf die Bestimmung der Amplituden der Grundwelle und der höheren Harmonischen einer Fourierschen Darstellung des Vorganges hinauslief. Dieses Verfahren könnte prinzipiell auf jeden Belastungsfall angewendet werden. In Wirklichkeit stößt man aber sehr bald (schon bei einem einzigen induktiven Belastungswiderstand) auf ungemein komplizierte Formeln, deren Handhabung recht viel Unannehmlichkeiten bietet. In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, dieses Problem von einem ganz anderen Standpunkt aus zu betrachten. Mit dem dabei zu gewinnenden Rechenverfahren werden dann Belastungsfälle zahlenmäßig berechnet, die über die Rechenbeispiele der Schillingschen Arbeit hinausreichen.

1. Beschreibung des Apparates. Da hier wie bei Schilling hauptsächlich die Unterlage der Berechnung entwickelt werden soll, kann die Beschreibung der Arbeitsweise des in Betracht kommenden Wechselrichters sich auf das Notwendigste beschränken. Für ein genaueres Studium des Vorganges sei auf die Arbeiten von Laub[2]), Schilling[1]) und Runge-Beckenbach[3]) verwiesen.

Die Gleichspannung $U_=$ wird über die Drosselspule L mittels zweier Schalter S_1 und S_2 — in Wirklichkeit zweier sog. Thyratrone, deren Wirkung jedoch durch zwei gedachte mechanische Schalter ersetzt werden kann — abwechselnd an die beiden Hälften der Primärwicklung eines Transformators geschaltet. Dadurch entsteht eine Wechselspannung an der Sekundärwicklung, an die die Belastungswiderstände Z angeschlossen werden. Der Kondensator C ist bei der praktischen Ausführung zur Betätigung der Umschaltorgane unerläßlich; hier muß er daher von vornherein berücksichtigt werden.

---

[1]) W. Schilling, Arch. f. Elektrot. **27**, 22, 1933. — [2]) H. Laub, Elektrotechnik und Maschinenbau **50**, 317—332, 1930. — [3]) I. Runge u. H. Beckenbach, ZS. f. techn. Physik **14**, 377, 1933.

Es wird angenommen, daß 1. beim Schließen von S_1 am Transformator und daher auch am Kondensator von links nach rechts eine positive Spannung herrscht, was der Umschaltbedingung entspricht, und 2. diese Spannung nach dem Schließen von S_1 gerade zu sinken anfängt, was die Allgemeinheit der Betrachtung nicht einschränkt. Der Gleichstrom i_g zerlegt sich beim Eingang in den Transformator in zwei Teile: i_1 fließt durch die linke Hälfte des Transformators nach S_1, i_2 durch die rechte Hälfte desselben und über C nach S_1. Dem Wechselstrom i_v und der Wechselspannung u_v wird ein positives Vorzeichen zugeschrieben, wenn sie die in Fig. 1 angedeuteten Richtungen besitzen.

Die beiden Schalter werden nun automatisch $1/\tau$ mal in der Sekunde abwechselnd geschlossen. Dadurch werden die Ströme ebensooft kommu-

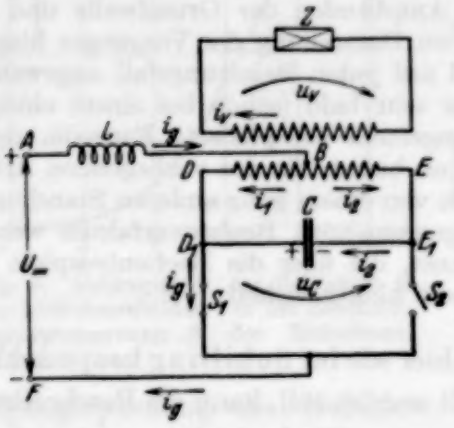


Fig. 1.

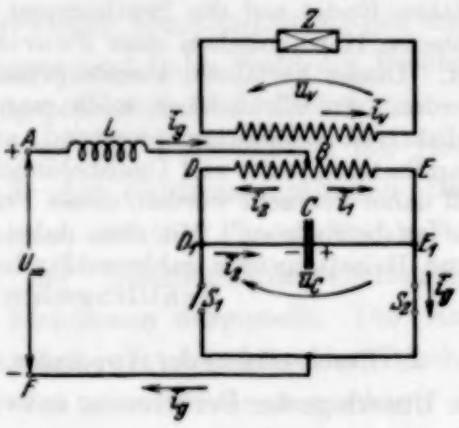


Fig. 2.

tiert. τ Sekunden nach dem Schließen von S_1 wird also dieser wieder geöffnet und gleichzeitig S_2 geschlossen. Dann ergibt sich ein Strombild, wie es in Fig. 2 angegeben wird. Die linke und die rechte Seite tauschen ihre Rolle. Da ein solcher Parallelwechselrichter vollkommen symmetrisch gebaut wird, ist anzunehmen, daß nach jeder Kommutierung die Ströme und Spannungen, abgesehen von ihren Richtungen, immer denselben Verlauf wiederholen müssen, wenn bei einem bestimmten Belastungsfall überhaupt ein stationärer Zustand zu erzielen ist. Beginnt man jedesmal die Zeitzählung in dem Zeitpunkt, wo ein Schalter geschlossen wird, und bezeichnet man die laufende Zeit mit t, so hat man die Beziehung

$$f(t) = \bar{f}(t)$$

für alle t zwischen 0 und τ einschließlich der Grenzen, worin für f und $\bar{f}$ jede der Größen i_1, i_2, i_g, i_v, u_v, u_c bzw. $\bar{i}_1$, $\bar{i}_2$, $\bar{i}_g$, $\bar{i}_v$, $\bar{u}_v$, $\bar{u}_c$ einzusetzen ist.

Für „unendlich" kurze Kommutierungsdauer[1]) können sich nun die Größen i_g, i_v, u_v wegen des Vorhandenseins von Induktivitäten während der Kommutierung „nicht" ändern. Es gelten also die Beziehungen

$$i_g(\tau) = \bar{i}_g(0), \quad u_v(\tau) = \bar{u}_v(0), \quad i_v(\tau) = \bar{i}_v(0).$$

Zählt man daher die Zeit t von dem Zeitpunkt des Schließens vom Schalter S_1 ab fortlaufend weiter, bezeichnet man jedes Paar der zusammengehörigen Größen i_g, $\bar{i}_g$; i_v, $\bar{i}_v$; u_v, $\bar{u}_v$ mit ein und demselben Buchstaben i_g, i_v bzw. u_v, und berücksichtigt man die Richtungen, die etwa ein in die betreffende Stellung eingeschaltetes Instrument, welches jeder Richtungsänderung momentan folgen kann, zeigen würde, so kann man diese Beziehungen zusammenfassend in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} i_g(t+\tau) &= i_g(t), \\ i_v(t+\tau) &= -i_v(t), \\ u_v(t+\tau) &= -u_v(t) \quad \text{für alle } t. \end{aligned}$$

Diese Größen sind daher exakt periodisch. Die Periodendauer ist 2τ. Für jede Halbperiode gelten insbesondere die Randbedingungen:

$$i_g(\tau) = i_g(0), \tag{I}$$

$$i_v(\tau) = -i_v(0), \tag{II}$$

$$u_v(\tau) = -u_v(0). \tag{III}$$

Für diese Größen genügt es also, ihren Verlauf während einer Halbperiode zu wissen.

Den Größen i_1 und i_2 gebührt jedoch eine besondere Betrachtung. i_1 kann z. B. überhaupt nicht getrennt von i_2 für zwei nacheinander folgende Halbperioden durch ein und dasselbe Instrument gemessen werden. Wenn man aber i_1 als Teilstrom von i_g betrachtet, und den Umstand außer acht läßt, daß dieser hinter dem Punkt B jedesmal nach einer Kommutierung einen anderen Stromweg einnimmt, so kann man definitionsweise schreiben

$$i_1(t+\tau) = i_1(t) \text{ für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \cdots$$

Die Zeitpunkte $t = 0, \tau, 2\tau \cdots$ sind dabei auszuschließen, da i_1 sich wohl bei der Kommutierung unstetig ändern kann. Dieselbe Betrachtung gilt auch für i_2, also

$$i_2(t+\tau) = i_2(t) \text{ für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \cdots$$

---

[1]) H. Laub, Jahresber. d. Forschungsinst. d. AEG. **3**, 23, 1931/32.

Betrachtet man i_2 als Ladestrom von C, und bezeichnet ihn in diesem Falle mit i_C, so muß man schreiben

$$i_C(t+\tau) = -i_C(t) \text{ für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \cdots$$

Für die Halbperiode, wo S_1 geschlossen bleibt, ist $i_C = i_2$. Die Stetigkeitsbetrachtung während der Kommutierung führt zu einer anderen wichtigen Gruppe von Beziehungen. Da in jedem Zeitpunkt $i_1 + i_2 = i_v$ ist, so ist nach (I)

$$i_1(+0) + i_2(+0) = i_1(\tau - 0) + i_2(\tau - 0). \qquad (I')$$

$i_2(\tau+0)_1 = i_2(+0)$ folgt in der linken Hälfte der primären Wicklung des Transformators unmittelbar auf $i_1(\tau-0)$, $i_1(\tau+0) = i_1(+0)$ in der rechten Hälfte auf $i_2(\tau-0)$. $i_2(\tau+0)$ kann aber nicht größer oder kleiner als $i_1(\tau-0)$ sein. Denn wäre $i_2(\tau+0) > i_1(\tau-0)$, so müßte nach (I') $i_1(\tau+0) < i_2(\tau-0)$ mithin $i_2(\tau+0) - i_1(\tau+0) > i_1(\tau-0) - i_2(\tau-0)$ sein. Dies würde bedeuten, daß bei der Kommutierung der wirksame Magnetisierungsstrom in der primären Wicklung des Transformators plötzlich um einen endlichen Betrag steigen würde. Diese plötzliche Änderung ist aber wegen der Annahme unendlich kurzer Kommutierungsdauer unmöglich, da eine kompensierende unstetige Änderung von i_v seinerseits ausgeschlossen ist. Die Annahme, daß $i_2(\tau+0) < i_1(\tau-0)$ wäre, führt zu demselben Widerspruch. Somit ergibt sich die Beziehung

$$i_2(\tau+0) = i_2(+0) = i_1(\tau-0),$$

oder einfacher, indem man sich auf ein und dieselbe Halbperiode beschränkt,

$$i_2(0) = i_1(\tau) \text{ mithin } i_1(0) = i_2(\tau) \quad (IV)$$

als vierte Randbedingung.

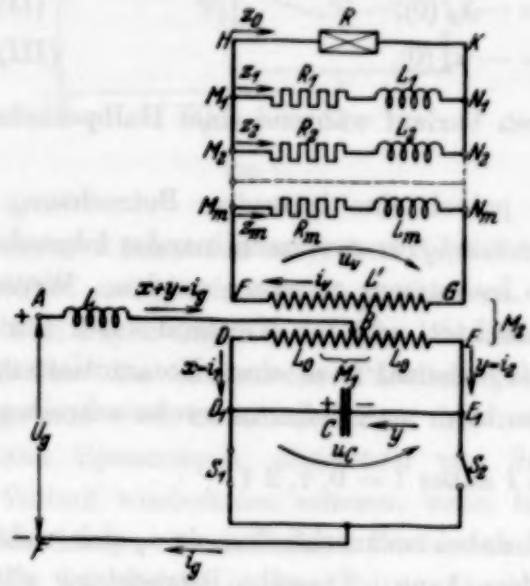


Fig. 3.

2. Ableitung der Formeln. Jede Hälfte der Primärwicklung des Transformators habe die Induktivität L_0 und bestehe aus w_0 Windungen, während die Sekundärwicklung w' Windungen besitze. Die Streuung sei vernachlässigbar klein. Dann ist die Induktivität der Sekundärwicklung

$$L' = \left(\frac{w'}{w_0}\right)^2 L_0 = \ddot{u}^2 L_0,$$

die Gegeninduktivität zwischen den beiden Hälften der Primärwicklung

$$M_1 = L_0,$$

die Gegeninduktivität zwischen der Sekundärwicklung und jeder Hälfte der Primärwicklung

$$M_1 = \ddot{u} L_0.$$

Ferner seien die Ohmschen Widerstände der Drosselspule und der Transformatorwicklungen so klein, daß man trotz der Schwankung des Stromes i_v einen mittleren konstanten Spannungsabfall und mithin eine konstante wirksame Gleichspannung U_v für die Berechnung annehmen darf.

Um gleich zu den allgemeinsten Formeln zu gelangen, wird angenommen, daß außer den Ohmschen Belastungswiderständen, deren resultierender Wert R beträgt, noch m parallelgeschaltete induktive Belastungen vorliegen. So ergeben sich nach Fig. 3 folgende Gleichungen:

$$U_v - L\frac{d}{dt}(x+y) - L_0\frac{dx}{dt} + L_0\frac{dy}{dt} - \ddot{u} L_0\frac{di_v}{dt} = 0, \qquad (ABDD_1FA)$$

$$u_v = -\ddot{u}^2 \cdot L_0\frac{di_v}{dt} - \ddot{u} L_0\frac{dx}{dt} + \ddot{u} L_0\frac{dy}{dt} = Rz_0, \qquad (FHKGF)$$

$$= R_1 z_1 + L_1\frac{dz_1}{dt}, \qquad (FM_1N_1G)$$

$$= R_2 z_2 + L_2\frac{dz_2}{dt}, \qquad (FM_2N_2G)$$

. . . . . .

$$= R_m z_m + L_m\frac{dz_m}{dt}, \qquad (FM_mN_mG)$$

$$u_c = u_c(0) - \frac{1}{C}\cdot\int_0^t y\cdot dt = \frac{2u_v}{\ddot{u}} = \frac{2R}{\ddot{u}}\cdot z_0. \qquad (DD_1E_1E)$$

worin U_v die wirksame Gleichspannung, d. h. die an AF herrschende Klemmenspannung, vermindert um die kleinen Ohmschen Spannungsabfälle in den Schaltelementen, bedeutet.

Setzt man die Beziehung

$$i_v = z_0 + z_1 + \cdots + z_m$$

ein und differenziert man die letzte Gleichung beiderseits nach t, so erhält man folgendes lineares System:

$$(A)\begin{cases} (L+L_0)\dfrac{dx}{dt}+(L-L_0)\dfrac{dy}{dt}+\bar{u}L_0\dfrac{dz_0}{dt} \\ \qquad +\bar{u}L_0\dfrac{dz_1}{dt}+\cdots+\bar{u}L_0\dfrac{dz_m}{dt}=U_g, & (1) \\ \bar{u}L_0\dfrac{dx}{dt}-\bar{u}L_0\dfrac{dy}{dt}+\bar{u}^2L_0\dfrac{dz_0}{dt} \\ \qquad +\bar{u}^2L_0\dfrac{dz_1}{dt}+\cdots+\bar{u}^2L_0\dfrac{dz_m}{dt}+Rz_0=0, & (2) \\ R_kz_k+L_k\dfrac{dz_k}{dt}-Rz_0=0, \quad \text{für } k=1,2,\cdots m, & (3) \end{cases}$$

$$\frac{y}{C}+\frac{2R}{\bar{u}}\cdot\frac{dz_0}{dt}=0. \tag{4}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich die Beziehung:

$$\bar{u}L\frac{dx}{dt}+\bar{u}L\frac{dy}{dt}-Rz_0=U_g,$$

oder differenziert

$$\bar{u}L\frac{d^2x}{dt^2}+\bar{u}L\frac{d^2y}{dt^2}-R\frac{dz_0}{dt}=0,$$

mit (4) bekommt man schließlich

$$\frac{d^2x}{dt^2}=-\frac{d^2y}{dt^2}-\frac{y}{2CL}. \tag{5}$$

Da alle Gleichungen des linearen Systems (A) bis auf die erste homogen sind, und da die erste Gleichung ein konstantes Glied U_g als Störungsglied besitzt, so läßt sich dieses System bekanntlich durch folgende Ansätze lösen:

$$(B)\begin{cases} x=\sum_{i=1}^{n}A_ie^{\lambda_it}+A_0t+A_{n+1}, \\ y=\sum_{i=1}^{n}B_ie^{\lambda_it}+B_0t+B_{n+1}, \\ z_0=\sum_{i=1}^{n}D_ie^{\lambda_it}+D_0t+D_{n+1}, \\ z_k=\sum_{i=1}^{n}C_{k,i}e^{\lambda_it}+C_{k,0}t+C_{k,n+1}, \quad k=1,2\cdots m. \end{cases}$$

Aus Gleichungen (3) bekommt man nacheinander die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} C_{k0} &= 0, \\ C_{ki} &= \frac{R}{R_k + \lambda_i L_k} D_i, \\ C_{k,n+1} &= \frac{R}{R_k} \cdot D_{n+1} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$\text{für } k = 1, 2, \cdots m,$$

ferner aus (4)

$$B_0 = B_{n+1} = 0, \quad B_i = -\frac{2RC\lambda_i}{\ddot{u}} \cdot D_i; \tag{7}$$

schließlich aus (5)

$$A_i = \left(\frac{2RC\lambda_i}{\ddot{u}} + \frac{R}{\ddot{u}\,\lambda_i L}\right) \cdot D_i. \tag{8}$$

Differenziert man das System (B), setzt man die daraus sich ergebenden Ausdrücke in (1) ein und berücksichtigt man (6), (7), (8), so bekommt man außer der Beziehung

$$A_0 = \frac{U_g}{L + L_0} \tag{9}$$

noch die Bestimmungsgleichung für λ:

$$\frac{1}{\ddot{u}^2}\left(4C\lambda + \frac{1}{\lambda L} + \frac{1}{\lambda L_0}\right) + \frac{1}{R} + \sum_{k=1}^{m} \frac{1}{R_k + \lambda L_k} = 0. \tag{10}$$

Setzt man andererseits die durch Differentiation von (B) gewonnenen Ausdrücke in (2) ein und berücksichtigt man die Beziehung (10), so sieht man, daß das System (A) in der Tat durch das System (B) erfüllt wird, wenn man noch die Beziehungen hinzufügt

$$D_0 = 0 \quad \text{und} \quad D_{n+1} = -\frac{\ddot{u}\,L_0}{R} \cdot A_0. \tag{11}$$

Aus der allgemeinen Theorie der linearen Differentialgleichungen kann man dann schließen, daß das System (B) die allgemeine Lösung von (A) ist, wenn man für λ die sämtlichen Wurzeln der Gleichung (10) setzt.

Um nun die Konstanten D_i für $i = 1, 2, \cdots, n$ und die Konstante A_{n+1} zu bestimmen, muß man die Randbedingungen (I) bis (IV)

heranziehen. Vorläufig kann man das Lösungssystem als folgendes anschreiben:

$$(B')\begin{cases} x = \dfrac{R}{\ddot{u}}\sum\limits_{i=1}^{n}\left(2\lambda_i C + \dfrac{1}{\lambda_i L}\right)\cdot D_i e^{\lambda_i t} + \dfrac{U_g}{L+L_0}\cdot t + A_{n+1}, \\ y = -\dfrac{2RC}{\ddot{u}}\sum\limits_{i=1}^{n}\lambda_i D_i e^{\lambda_i t}, \\ z_0 = \sum\limits_{i=1}^{n} D_i e^{\lambda_i t} - \dfrac{\ddot{u}L_0}{R}\dfrac{U_g}{L+L_0}, \\ z_k = \sum\limits_{i=1}^{n}\dfrac{R}{R_k+\lambda_i L_k}\cdot D_i e^{\lambda_i t} - \dfrac{\ddot{u}L_0}{R_k}\cdot\dfrac{U_g}{L+L_0} \quad \text{für } k = 1, 2, \cdots m. \end{cases}$$

Aus (10) sieht man, daß $n = m + 2$ ist.

3. Bestimmung der Integrationskonstanten. Zu bestimmen sind die $m + 3$ Konstanten A_{n+1} und D_i für $i = 1, 2, \cdots, m + 2$. Es stehen auch gerade $m + 3$ Bedingungen zur Verfügung. Denn die Bedingung (II) enthält außer der Beziehung $z_0(\tau) = -z_0(0)$, welche mit Bedingung (III) identisch ist, noch m Bedingungen in sich, nämlich:

$$\begin{aligned} z_1(\tau) &= -z_1(0), \\ z_2(\tau) &= -z_2(0), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ z_m(\tau) &= -z_m(0). \end{aligned}$$

Damit und mit (I) ergibt sich zunächst ein System von $m + 2$ linearen Gleichungen für die Bestimmung von D_i:

$$(C)\begin{cases} \sum\limits_{i=1}^{n}\dfrac{R}{\ddot{u}\lambda_i L}(1-e^{\lambda_i\tau})\cdot D_i = \dfrac{U_g}{L+L_0}\cdot\tau = A_0\cdot\tau, \\ \sum\limits_{i=1}^{n}(1+e^{\lambda_i\tau})\cdot D_i = \dfrac{2\ddot{u}L_0}{R}\cdot\dfrac{U_g}{L+L_0} = -2D_{n+1}, \\ \sum\limits_{i=1}^{n}\dfrac{R}{R_k+\lambda_i L_k}\cdot(1+e^{\lambda_i\tau})\cdot D_i = \dfrac{2\ddot{u}L_0}{R_k}\cdot\dfrac{U_g}{L+L_0} = -2C_{k,n+1}, \\ \qquad\qquad \text{für } k = 1, 2, \cdots m. \end{cases}$$

Nachdem man D_i berechnet hat, ergibt sich nach (IV) die Konstante A_{n+1} aus

$$A_{n+1} = -\frac{2R}{\ddot{u}}\sum_{i=1}^{n}\left(C\lambda_i(e^{\lambda_i\tau}+1) + \frac{1}{2\lambda_i L}\right)\cdot D_i. \tag{12}$$

Mit den Formeln (10), (B'), (C) und (12) ist man nun in der Lage, einen selbsterregten Parallelwechselrichter mit beliebig vielen Ohmschen und

induktiven Belastungen in allen seinen Einzelheiten zu berechnen. Für den praktischen Betrieb sind wichtig auszurechnen:

1. der Gleichstrom

$$i_g = x + y = \frac{R}{\bar{u} L} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\lambda_i} D_i e^{\lambda_i t} + \frac{U_g}{L + L_0} \cdot t + A_{n+1}; \qquad (13)$$

2. die Wechselspannung

$$u_v = R \cdot z_0 = R \sum_{i=1}^{n} D_i e^{\lambda_i t} - \bar{u} L_0 \cdot \frac{U_g}{L + L_0}; \qquad (14)$$

3. der Wechselstrom

$$i_v = \sum z = \sum_{i=1}^{n} \left(1 + \sum_{k=1}^{m} \frac{R}{R_k + \lambda_i L_m}\right) \cdot D_i e^{\lambda_i t} - \bar{u} L_0 \left(\frac{1}{R} + \sum_{k=1}^{m} \frac{1}{R_k}\right) \cdot \frac{U_g}{L + L_0}. \qquad (15)$$

Diese Beziehungen gelten zunächst für das Zeitintervall $t = 0$ bis $t = \tau$. Für den weiteren Verlauf von Spannungen und Strömen gibt das im Abschnitt 1 gesagte Aufschluß.

4. Diskussion der gewonnenen Formeln. Aus dem Vorhergehenden sieht man leicht, daß das vorliegende Problem analytisch gar keine Schwierigkeiten bietet. Bei komplizierteren Belastungsfällen ist jedoch die numerische Auswertung ziemlich langwierig. Allein infolge des Umstandes, daß die Strom- und Spannungsverhältnisse so stark von dem Belastungsfall abhängen, dürfte man annehmen, daß Wechselrichter solcher Bauart nur für Einzelbetrieb verwendet werden können und daher der soeben entwickelte Formelapparat nur in seinem ganz einfachen Gewand in der Praxis benutzt werden wird, so daß diese Schwierigkeit gar nicht ins Gewicht fallen kann. Aber gerade auch bei den einfachen Belastungsfällen zeigt dieses Verfahren gewisse Vorzüge, die für die Praxis nicht ohne Bedeutung sein dürften.

a) Für jeden praktisch häufig vorkommenden Fall steht dieses Formelsystem in fertiger Form da, so daß man nur die von Fall zu Fall verschieden vorkommenden Daten einzusetzen braucht, um gleich mit der eigentlichen Auswertung beginnen zu können.

b) Schon nach der Lösung von Gleichung (10) hat man einen Überblick darüber, ob der Strom- und Spannungsverlauf den praktischen Anforderungen entspricht.

c) Für den allereinfachsten Fall, für einen Wechselrichter mit lauter Ohmschen Belastungen, läßt sich ein graphisches Verfahren angeben, welches die dabei aufzuwendende Rechenarbeit sehr stark reduziert (siehe später).

Der Fall komplexer λ bedarf einer ausführlicheren Erörterung. λ_f, λ_g seien zwei konjugiert komplexe Lösungen von Gleichung (10). Wenn man

dann den Koeffizienten von D_i in der j-ten Gleichung von (C) mit A_{ij} bezeichnet, so sieht man leicht, daß A_{fj} und A_{gj} auch für jedes j konjugiert komplex sind. Ferner kann man leicht zeigen, daß die zu λ_f und λ_g gehörigen Konstanten D_{fj} und D_{gj} konjugiert komplex sind. Dann kann man in folgender Weise vorgehen, um größere Rechenoperationen mit komplexen Zahlen zu vermeiden. Man setze

$$\lambda_{f,g} = -d_f \pm \omega_f i = |\lambda_f| e^{\pm i\alpha_f},$$

$$D_{f,g} = \frac{\delta_f}{2} e^{\pm i\left(\varphi_f - \frac{\pi}{2}\right)},$$

$$R_k + \lambda_{f,g} \cdot L_k = \varrho_{kf} \cdot e^{\pm i\beta_{kf}}.$$

So sind die Systeme (B′) und (C) entsprechend umzuformen, und aus den umgeformten Gleichungen δ_f und φ_f statt D_f, D_g zu bestimmen. Diese Umformung sei gleichzeitig für mehrere Paare von komplexen λ durchzuführen. Es wird also angenommen, die Gleichung (10) besitze p Paare von komplexen Nullstellen. Dann ergeben sich p Gruppen von zusammengehörigen Größen: d_f, ω_f, $|\lambda_f|$, α_f, ϱ_{kf} und β_{kf}.

Das System (B′) geht über in

$$(B'')\quad \begin{cases} x+y = \dfrac{R}{\bar{u}L} \cdot \displaystyle\sum_{f=1}^{p} \frac{\delta_f}{|\lambda_f|} e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f - \alpha_f) \\ \qquad + \dfrac{R}{\bar{u}L} \displaystyle\sum_{i=2p+1}^{n} \frac{D_i}{\lambda_i} e^{\lambda_i t} + \frac{U_g}{L+L_0} t + A_{n+1}, \\ y = -\dfrac{2RC}{\bar{u}} \left[\displaystyle\sum_{f=1}^{p} |\lambda_f| \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f + \alpha_f) + \sum_{i=2p+1}^{n} \lambda_i D_i e^{\lambda_i t} \right] \\ \quad = \dfrac{2RC}{\bar{u}} \left[\displaystyle\sum_{f=1}^{p} |\lambda_f| \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f + \alpha_f + \pi) - \sum_{i=2p+1}^{n} \lambda_i D_i e^{\lambda_i t} \right], \\ z_0 = \displaystyle\sum_{i=1}^{p} \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f) + \sum_{i=2p+1}^{n} D_i e^{\lambda_i t} - \frac{\bar{u}L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L+L_0}, \\ z_k = \displaystyle\sum_{f=1}^{p} \frac{R\delta_f}{\varrho_{kf}} e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f - \beta_{kf}) + \sum_{i=2p+1}^{n} \frac{RD_i}{R_k + \lambda_i L_k} e^{\lambda_i t} \\ \qquad - \dfrac{\bar{u}L_0}{R_k} \cdot \dfrac{U_g}{L+L_0} \qquad \text{für } k = 1, 2, \ldots, m. \end{cases}$$

Um das System (C) umzuformen, löse man den Ausdruck

$$\Delta = \sin(\varphi_f + \psi) \pm e^{-d_f \tau} \sin(\omega_f \tau + \varphi_f + \psi)$$

nach $\sin \varphi_f$ und $\cos \varphi_f$:

$$\Delta = \sin \varphi_f \left(\cos \psi \pm e^{-d_f \tau} \cos (\omega \tau + \psi)\right) + \cos \varphi_f \left(\sin \psi \pm e^{-d_f \tau} \sin (\omega_f + \psi)\right)$$
$$= a_{f\pm}(\psi) \sin \varphi_f + b_{f\pm}(\psi) \cos \varphi_f.$$

Fig. 4 zeigt, wie man aus $\omega_f \tau$, $e^{-d_f \tau}$ und ψ die Koeffizienten $a_\pm$ und $b_\pm$ graphisch konstruieren kann. Dabei braucht nur bemerkt zu werden, daß

$$DA = AC \overset{\text{II}}{=} OB$$

ist. So ergeben sich aus der Figur

$$a_+ = OE, \qquad b_+ = EC,$$
$$a_- = OF, \qquad b_- = FD,$$

mit dem Maßstab $OA = 1$.

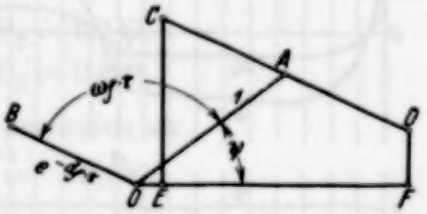


Fig. 4.

Damit bekommt man statt des Systems (C) das folgende System zur Bestimmung von δ_f und φ_f:

$$(C') \quad \begin{cases} \dfrac{R}{\ddot{u} L} \displaystyle\sum_{f=1}^{p} \dfrac{\delta_f}{|\lambda_f|} \left(a_{f-}(-\alpha_f) \sin \varphi_f + b_{f-}(-\alpha_f) \cos \varphi_f\right) + \dfrac{R}{\ddot{u} L} \sum_{i=2p+1}^{n} \dfrac{D_i}{\lambda_i} \cdot (1 - e^{\lambda_i \tau}) \\ \qquad = \dfrac{U_g}{L + L_0} \cdot \tau, \\ \displaystyle\sum_{f=1}^{p} \delta_f \left(a_{f+}(0) \sin \varphi_f + b_{f+}(0) \cos \varphi_f\right) + \sum_{i=2p+1}^{n} D_i (1 + e^{\lambda_i \tau}) \\ \qquad = \dfrac{2 \ddot{u} L_0}{R} \cdot \dfrac{U_g}{L + L_0}, \\ \displaystyle\sum_{f=1}^{p} \dfrac{R \delta_f}{\varrho_{kf}} \cdot \left(a_{f+}(-\beta_{kf}) \sin \varphi_f + b_{f+}(-\beta_{kf}) \cos \varphi_f\right) + \sum_{i=2p+1}^{n} \dfrac{R D_i}{R_k + \lambda_i L_k} \cdot (1 + e^{\lambda_i \tau}) \\ \qquad = \dfrac{2 \ddot{u} L_0}{R_k'} \cdot \dfrac{U_g}{L + L_0} \\ \qquad k = 1, 2, \cdots, m. \end{cases}$$

Die Eigenfrequenzen ω_f und die Dämpfungsfaktoren d_f sind wesentlich für die Kurvenform. Diese ergeben sich aber direkt aus der Gleichung (10). Für eine überschlägige Berechnung genügt es daher, zunächst nur diese Gleichung zu lösen und aus den sich daraus ergebenden λ_i den ungefähren Verlauf der Strom- und Spannungskurven zu diskutieren. Man rechnet erst dann weiter, wenn aus dieser Diskussion sich keine den praktischen Anforderungen widersprechenden Verhältnisse ergeben.

5. *Rechenbeispiele.* Um die Eisenverluste des Transformators zu berücksichtigen, was besonders beim Leerlauf und bei kleinen Wirkleistungen[1])

[1]) I. Runge u. H. Beckenbach, ZS. f. techn. Physik **14**, 377, 1933.

für die Brauchbarkeit der berechneten Ergebnisse maßgebend ist, genügt es vielfach, einen fiktiven Ohmschen Ersatzwiderstand R_h in Rechnung zu ziehen, welcher parallel mit den Belastungswiderständen geschaltet zu denken ist. Die Größe dieses Widerstandes ist entweder aus der Konstruktion (beim Entwurf) oder durch Messung (am fertigen Apparat) zu bestimmen. Da diese Maßnahme den tatsächlichen Vorgang nicht restlos wiedergeben kann, und infolge des Umstandes, daß alle Induktivitäten in Wirklichkeit mehr oder weniger von den jeweiligen Stromverhältnissen abhängig sind, dürfte man sich wohl schon damit begnügen, wenn die berechneten Kurven in guter Annäherung mit den experimentell aufgenommenen übereinstimmen. Daß die Kurvenpaare sich nicht in ihrem ganzen Verlauf decken können, ist von vornherein klar. Folgende Beispiele sind einer größeren Versuchsreihe entnommen, für welche besonders einheitliche Verhältnisse gewählt worden sind. Die berechneten Kurven sind jeweils den oszillographisch aufgenommenen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen gut.

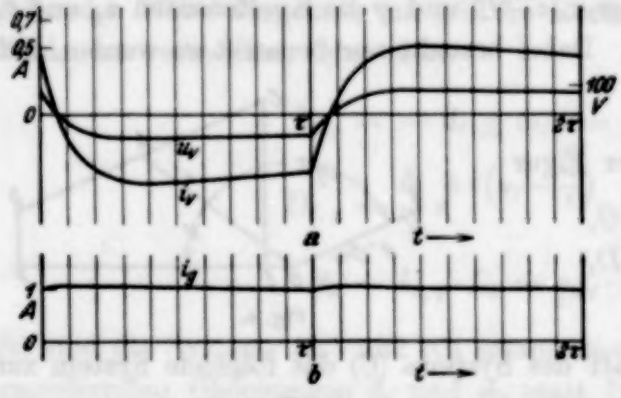


Fig. 5.

Beispiel 1. Ohmsche Belastung, die zu Exponentialkurven führt. $C = 6\ \mu F$, $L = 0{,}6$ Henry, $L_0 = 1{,}5$ Henry, $U_g = 34$ Volt, $\ddot{u} = 2$, $\tau = \frac{1}{110}$ sec, Ersatzwiderstand $R_h = 2300$ Ohm, Belastungswiderstand $R_b = 172$ Ohm, resultierender Widerstand $R = 160$ Ohm.

Gleichung (10) vereinfacht sich zu

$$C\lambda + \frac{1}{4\lambda L} + \frac{1}{4\lambda L_0} + \frac{1}{R} = 0$$

oder

$$\lambda^2 + \frac{1}{RC}\lambda + \frac{L + L_0}{4CLL_0} = 0.$$

Vorliegende Daten eingesetzt geben

$$\lambda^2 + 1040\,\lambda + 9{,}72 \cdot 10^4 = 0.$$

Daraus ergeben sich

$$\lambda_1 = -936, \qquad \lambda_2 = -104.$$

Gleichungssystem (C) vereinfacht sich zu

$$\frac{R}{2\lambda_1 L}\cdot(1-e^{\lambda_1\tau})\cdot D_1+\frac{R}{2\lambda_2 L}\cdot(1-e^{\lambda_2\tau})\cdot D_2=\frac{U}{L+L_0}\cdot\tau,$$

$$(1+e^{\lambda_1\tau})\cdot D_1+(1+e^{\lambda_2\tau})\cdot D_2=\frac{4L_0}{R}\cdot\frac{U_g}{L+L_0}.$$

Zahlenwerte eingesetzt geben

$$-0{,}142\ D_1-0{,}782\,D_2=0{,}147,$$
$$1{,}0002\,D_1+1{,}389\,D_2=0{,}608.$$

Hieraus berechnen sich die Integrationskonstanten zu

$$D_1=1{,}163,\qquad D_2=-0{,}399.$$

Nach (12) ergibt sich ferner A_3 aus

$$A_3=-160\left(\frac{-6\cdot 936}{10^6}\cdot 1{,}0002-\frac{1}{2\cdot 936\cdot 0{,}6}\right)\cdot 1{,}163$$
$$+160\left(\frac{-6\cdot 104}{10^6}\cdot 1{,}389\ -\frac{1}{2\cdot 104\cdot 0{,}6}\right)\cdot 0\,399$$

zu $A_3=0{,}645$.

Nach (13) und (14) bekommt man dann schließlich

$$i_g=-0{,}165\cdot e^{-936\,t}+0{,}511\cdot e^{-104\,t}+16{,}2\,t+0{,}645,$$
$$u_v=186{,}2\,e^{-936\,t}-63{,}8\,e^{-104\,t}-48{,}7,$$
$$i_v=\frac{u_v}{R_b}=1{,}083\,e^{-936\,t}-0{,}371\,e^{-104\,t}-0{,}283.$$

Diese Abhängigkeiten sind in Fig. 5 aufgetragen. Fig. 6 zeigt die hierzu gehörigen, oszillographisch aufgenommenen Kurven.

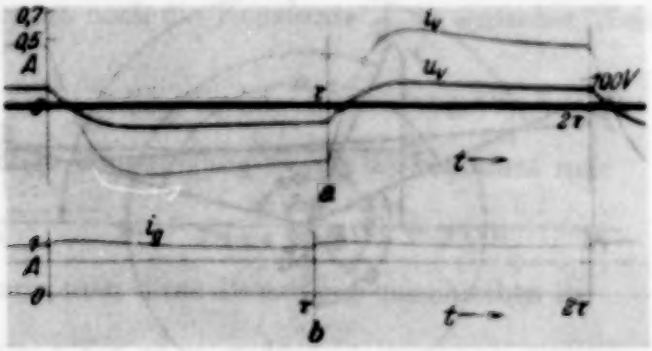


Fig. 6.

Beispiel 2. Ohmsche Belastung, die zu Sinusfunktionen führt.

In diesem Zusammenhang sei eine für die Praxis vorteilhaft zu benutzende graphische Methode entwickelt.

Gleichungssystem (B″) nimmt in diesem Falle folgende einfache Form an:

$$(B''')\quad\begin{cases} x+y=\dfrac{R}{\ddot{u}\,L}\cdot\dfrac{\delta}{|\lambda|}\,e^{-dt}\sin(\omega t+\varphi-\alpha)+A_0 t+A_3, \\ y=\dfrac{2RC}{\ddot{u}}\cdot\delta|\lambda|\,e^{-dt}\sin(\omega t+\varphi+\alpha+\pi), \\ z_0=\delta e^{-dt}\sin(\omega t+\varphi)-D_3, \end{cases}$$

worin

$$A_0=\frac{U_g}{L+L_0},\quad D_3=-\frac{U_g}{L+L_0}\cdot A_0$$

und

$$\lambda=-d\pm\omega i=|\lambda|\,e^{\pm\alpha i}$$

die beiden Lösungen der Gleichung (15) darstellen.

Um bequemer schreiben zu können, setzt man von jetzt ab

$$\frac{R}{\ddot{u}\,L\,|\lambda|}=h,\qquad\frac{2RC|\lambda|}{\ddot{u}}=k.$$

Das hierzu gehörige System (C′) zur Bestimmung von δ und φ schreibt sich in seiner ausführlichen Form wie folgt:

$$(C'')\quad\begin{cases} \delta\left(\sin\varphi+e^{-d\tau}\sin(\omega\tau+\varphi)\right)=-2D_3, \\ h\delta\left(\sin(\varphi-\alpha)-e^{-d\tau}\sin(\omega\tau+\varphi-\alpha)\right)=A_0\cdot\tau. \end{cases}$$

Ist φ bekannt, so kann man nach Fig. 7 mit einem beliebigen Maßstab für δ ein Diagramm konstruieren, aus welchem der Maßstab von δ nachträglich durch Vergleich mit einer der bekannten Größen $-2D_3$ und $A_0\cdot\tau$ gewonnen wird. Zeichnet man nämlich von der beliebigen Strecke OZ_0

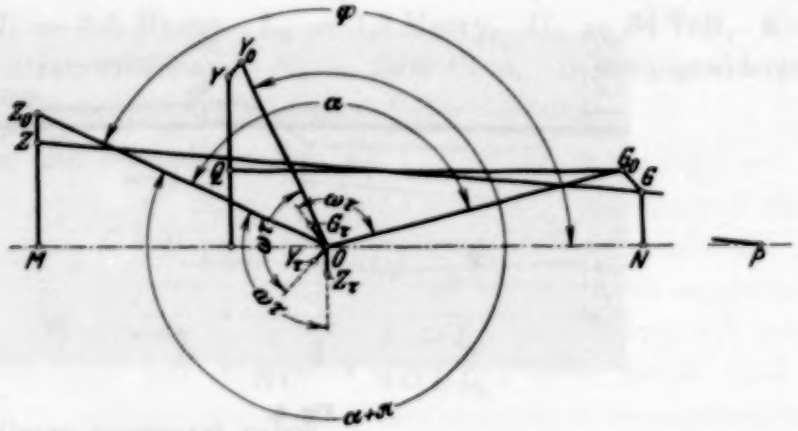


Fig. 7.

ausgehend, welche in dem vorläufig noch unbekannten Maßstab die Größe δ darstellen soll, nacheinander:

$$\begin{aligned} &\measuredangle NOZ_0 = \varphi, && \measuredangle Z_0OZ_\tau = \omega\tau, \\ &OZ_\tau = e^{-d\tau} OZ_0, && Z_0Z \mathrel{\overset{\parallel}{=}} OZ_\tau, \\ &\measuredangle Z_0OG_0 = -\alpha, && OG_0 = h \cdot OZ_0, \\ &\measuredangle G_0OG_\tau = \omega\tau, && OG_\tau = e^{-d\tau} OG_0, \end{aligned}$$

G_0G gleich und entgegengesetzt parallel OG_τ,

ZM und $GN \perp ON$,

so sieht man leicht, daß MZ und NG gerade die linken Seiten der Gleichungen (C″) darstellen. Mit der Bedingung, daß z. B. $MZ = -2D_3$ sein soll, gewinnt man den Maßstab von δ, nämlich

$$\frac{\delta}{OZ_0} = \frac{-2D_3}{MZ}.$$

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen. Ohne Kenntnis von δ kann man nämlich die soeben erwähnte Konstruktion mit einer in willkürlicher Lage gezeichneten Strecke OZ_0 beginnen und so weit durchführen, bis man die gegenseitige Lage zwischen Z und G festgelegt hat. Die Lage von MN gewinnt man durch die Forderung, daß

$$MZ : NG = -2D_3 : A_0 \cdot \tau$$

sein muß. Man verbinde zu diesem Zweck Z mit G, verlängere ZG bis zu einem Punkte P, so daß $PG : PZ = -2D_3 : A_0 \cdot \tau$ wird und verbinde PO[1]). So ist PO identisch mit der verlangten Linie MN.

Jetzt kann man noch die Konstante A_3 in einfacher Weise finden. Es wird gefordert:

$$x(0) = y(\tau) \quad \text{(Bedingung IV)}.$$

Durch beiderseitige Hinzufügung von $y(0)$ bekommt man

$$(x + y)_{t=0} = y(0) + y(\tau).$$

Infolge (B‴) kann man diese Beziehung umschreiben in:

$$A_3 = k \cdot \delta \left(\sin(\varphi + \alpha + \pi) + e^{-d\tau} \sin(\omega\tau + \varphi + \alpha + \pi)\right) - h \cdot \delta \sin(\varphi - \alpha).$$

[1]) Wenn P außerhalb der begrenzten Zeichenebene herausfällt, so kann man z. B. nach einem bekannten Satz des vollständigen Vierseits die Lage von MN auf Umwegen, aber mit Sicherheit bestimmen.

Daher die folgende Konstruktion: Man zeichne nacheinander

$$\measuredangle Z_0 O Y_0 = \alpha + \pi, \qquad O Y_0 = k \cdot O Z_0, \qquad \measuredangle Y_0 O Y_\tau = \omega\tau,$$
$$O Y_\tau = e^{-\delta\tau} O Y_0, \qquad Y_0 Y \overset{\parallel}{=} O Y_\tau,$$
$$YQ \perp MN, \qquad G_0 Q \parallel MN.$$

So stellt QY in demselben Maßstab, wie δ aus OZ_0 hervorgeht, die Größe A_3 dar.

Folgendes Zahlenbeispiel sei nach diesem Verfahren behandelt:

$C = 5{,}8\ \mu\text{F}$, $L = 0{,}5$ Henry, $L_0 = 1{,}4$ Henry, $U_g = 37$ Volt, $\ddot{u} = 2$, $\tau = \frac{1}{110}$ sec, Ersatzwiderstand $R_h = 2300$ Ohm, Belastungswiderstand $R_b = 385$ Ohm, resultierender Widerstand $R = 330$ Ohm.

Nach Gleichung (15)

$$\lambda^2 + 522{,}6\,\lambda + 11{,}7 \cdot 10^4 = 0.$$

Daraus

$$\lambda = -261{,}3 \pm 220{,}7\,i.$$

Mithin

$$|\lambda| = 342, \qquad \alpha = 139{,}8$$
$$e^{-\delta\tau} = 0{,}0927, \qquad \omega\tau = 114{,}7,$$

ferner

$$A_0 = \frac{37}{1{,}9} = 19{,}46, \qquad D_3 = -0{,}165,$$
$$A_0 \cdot \tau = 0{,}177, \qquad -2\,D_3 = 0{,}330,$$

schließlich

$$h = \frac{R}{\ddot{u} L |\lambda|} = \frac{330}{2 \cdot 0{,}5 \cdot 342} = 0{,}965,$$
$$k = R \cdot C \cdot |\lambda| = 330 \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 342 = 0{,}655.$$

Aus der Konstruktion Fig. 7 sind abzugreifen:

$$\delta = 0{,}976, \qquad A_3 = 0{,}300, \qquad \varphi = 154{,}7^0.$$

Nach den Gleichungen (B‴) hat man daher

$$i_g = x + y = 0{,}961 \cdot e^{-261{,}3\,t} \cdot \sin\left(\frac{220{,}7 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 14{,}9^0\right) + 19{,}46\,t + 0{,}300.$$

$$u_v = R \cdot z_0 = 322\, e^{-261{,}3\,t} \cdot \sin\left(\frac{220{,}7 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 154{,}7^0\right) - 54{,}5,$$

$$i_v = \frac{u_v}{R_b} = 0{,}836\, e^{-261{,}3\,t} \cdot \sin\left(\frac{220{,}7 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 154{,}7^0\right) - 0{,}142.$$

Fig. 8 und 9 zeigen die berechneten bzw. die oszillographisch aufgenommenen Kurven.

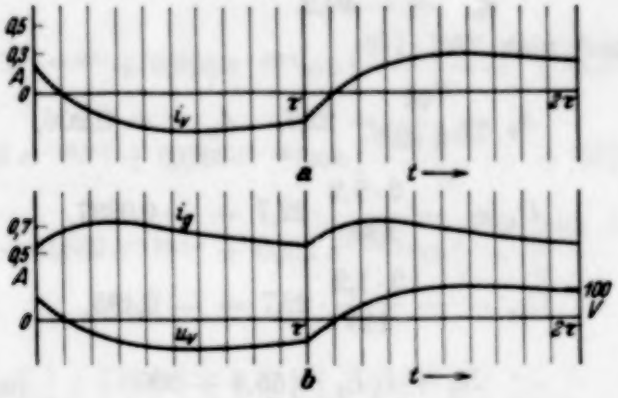


Fig. 8.

Beispiel 3. Wechselrichter mit einem induktiven Belastungswiderstand, $C = 11\ \mu F$, $L = 0{,}65$ Henry, $L_0 = 1{,}2$ Henry, $U_g = 42$ Volt, $\ddot{u} = 2$. $\tau = \frac{1}{110}$ sec, Ersatzwiderstand $R_A = R = 2300$ Ohm, Induktivität der Belastung $L_1 = 1{,}05$ Henry, Ohmscher Widerstand der Belastung $R_1 = 110$ Ohm.

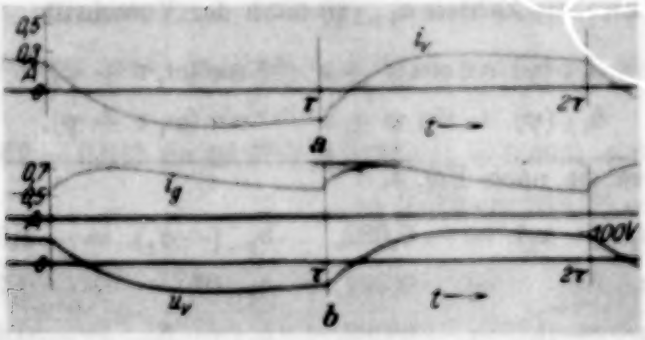


Fig. 9.

Gleichung (10) geht über in

$$\frac{1}{4}\left(4C\lambda + \frac{1}{\lambda L} + \frac{1}{\lambda L_0}\right) + \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1 + \lambda L_1} = 0,$$

oder nach λ geordnet

$$\lambda^3 + \left(\frac{R_1}{L_1} + \frac{1}{RC}\right)\lambda^2 + \left(\frac{L + L_0}{4CLL_0} + \frac{R_1 + R}{CL_1R}\right)\lambda + \frac{L + L_0}{4CLL_0} \cdot \frac{R_1}{L_1} = 0,$$

Obige Zahlenwerte eingesetzt geben

$$\lambda^3 + 144{,}2\,\lambda^2 + 1{,}446 \cdot 10^5\,\lambda + 5{,}65 \cdot 10^6 = 0.$$

Daraus ergeben sich

$$\lambda_{1,2} = -52{,}0 \pm 371{,}0\, i,$$

$$\lambda_3 = -40{,}2.$$

Ferner bekommt man

$$A_0 = \frac{42}{1{,}85} = 22{,}7, \quad A_0 \cdot \tau = 0{,}206,$$

$$D_4 = -\frac{2 \cdot 1{,}2}{2300} \cdot 22{,}7 = -0{,}0237,$$

$$C_{14} = -\frac{2 \cdot 1{,}2}{110} \cdot 22{,}7 = -0{,}495,$$

$$R_1 + \lambda_1 L_1 = 55{,}4 + 390\, i.$$

also

$$\varrho_{11} = 393{,}9, \quad \beta_{11} = 81{,}9^0.$$

$$R_1 + \lambda_3 L_1 = 67{,}7.$$

Ferner gehören zu λ die Werte

$$d_1 = 52{,}0, \quad \omega_1 = 371{,}0, \quad \omega_1 \tau = 198{,}2^0,$$
$$|\lambda_1| = 374{,}6, \quad \alpha_1 = 98{,}0^0, \quad e^{-d_1 \tau} = 0{,}623, \quad e^{\lambda_3 \tau} = 0{,}695.$$

Man berechne nun die Zahlen $a_{1+}(\psi)$ nach der Vorschrift

$$a_{1\pm}(\psi) = \cos\psi \pm e^{-d_1 \tau} \cos(\omega_1 \tau + \psi),$$
$$b_{1\pm}(\psi) = \sin\psi \pm e^{-d_1 \tau} \sin(\omega_1 \tau + \psi),$$

oder konstruiere sie nach Fig. 4.

$$a_{1-}(-\alpha_1) = -0{,}082, \quad b_{1-}(-\alpha_1) = -1{,}611;$$
$$a_{1+}(0) = 0{,}394, \quad b_{1+}(0) = -0{,}142;$$
$$a_{1+}(-\beta_{11}) = -0{,}085, \quad b_{1+}(-\beta_{11}) = -0{,}409.$$

Nach (C′) hat man dann folgendes System zur Berechnung von δ_1, q_1 und D_3:

$$-0{,}388\, \delta_1 \sin\varphi_1 - 7{,}62\, \delta_1 \cos\varphi_1 - 13{,}4\, D_3 = 0{,}206,$$
$$0{,}394\, \delta_1 \sin\varphi_1 - 0{,}142\, \delta_1 \cos\varphi_1 + 1{,}695\, D_3 = 0{,}0474,$$
$$-0{,}496\, \delta_1 \sin\varphi_1 - 2{,}39\, \delta_1 \cos\varphi_1 + 57{,}6\, D_3 = 0{,}990.$$

Daraus ergeben sich

$$D_3 = 0{,}0152, \quad \delta_1 \sin\varphi_1 = 0{,}0351, \quad \delta_1 \cos\varphi_1 = -0{,}0556,$$

mithin

$$\delta_1 = 0{,}0658, \quad \varphi_1 = 147{,}7^0.$$

Nach den Gleichungen (B″) erhält man schließlich

$$u_v = R \cdot z_0 = 34{,}9\, e^{-40{,}2\,t} + 151{,}3\, e^{-52\,t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 147{,}7^0\right) - 54{,}6,$$

$$i_v = z_1 = 0{,}517\, e^{-40{,}2\,t} + 0{,}384\, e^{-52\,t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 65{,}8^0\right) - 0{,}495,$$

$$i_C = y = 0{,}0155\, e^{-40{,}2\,t} + 0{,}624\, e^{-52\,t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 65{,}7^0\right),$$

$$i_g = x + y = -0{,}669\, e^{-40{,}2\,t} + 0{,}311\, e^{-52\,t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 49{,}7^0\right) + 22{,}7\,t + A_4.$$

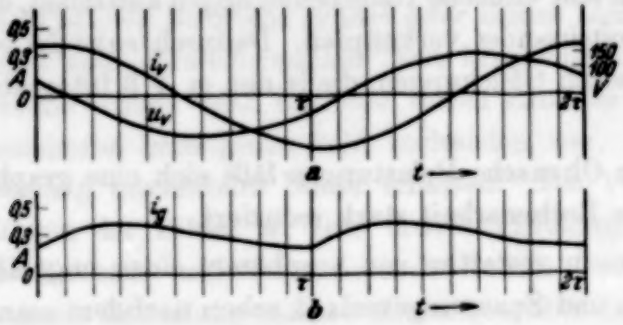


Fig. 10.

Aus der Bedingung, daß $(x + y)_0 = y(0) + y(\tau)$ sein muß, berechnet sich A_4 zu

$$A_4 = 0{,}669 - 0{,}311 \sin 49{,}7^0 + 0{,}0155 \cdot (1 + 0{,}695) + 0{,}624\,(\sin 65{,}7^0 + 0{,}623 \sin 258{,}9^0) = 0{,}645.$$

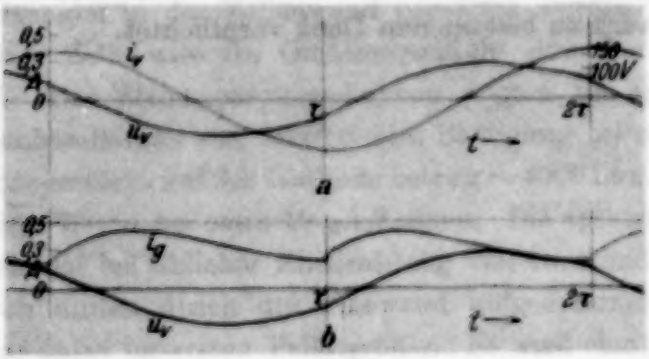


Fig. 11.

Also

$$i_g = -0{,}669\, e^{-40{,}2\,t} + 0{,}311\, e^{-52\,t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^0 \cdot t}{\pi} + 49{,}7^0\right) + 22{,}7\,t + 0{,}645.$$

Fig. 10 und 11 zeigen wieder die berechneten bzw. die experimentell aufgenommenen Kurven.

Zusammenfassung.

1. Aus Symmetriegründen läßt sich die Untersuchung der Strom- und Spannungsverhältnisse auf eine einzige Halbperiode beschränken. Bei m parallel geschalteten induktiven Belastungen bekommt man ein lineares System von $m + 2$ Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, deren Lösung auf das Aufsuchen der Nullstellen einer algebraischen Gleichung $(m + 2)$ten Grades zurückführt.

2. Unter Annahme von praktisch verschwindender Kommutierungsdauer lassen sich sehr einfache Randbedingungen aufstellen, die die einzelnen Halbperioden miteinander verknüpfen. Dadurch entsteht ein System von $m + 3$ algebraischen Gleichungen, die in den $m + 3$ Integrationskonstanten linear sind.

3. Für rein Ohmsche Belastungen läßt sich eine graphische Methode angeben, die die Rechenarbeit stark reduziert.

4. Die Formeln gestatten von vornherein einen ungefähren Überblick über den Strom- und Spannungsverlauf, schon nachdem man die Gleichung $(m + 2)$ten Grades gelöst hat.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, die mir den experimentellen Teil dieser Arbeit ermöglichten, fühle ich mich auch zu besonderem Dank verpflichtet.

Beitrag zur „durchsichtigen" Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme.

Von **W. Kluge** in Berlin (AEG).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1935.)

In einer früheren Arbeit haben G. Holst und Mitarbeiter[1]) einen Apparat beschrieben, mit welchem es möglich ist, ein auf eine durchsichtige, photoelektrisch empfindliche Schicht projiziertes Bild durch die Photoelektronen auf eine durchsichtige fluoreszierende Schicht zu übertragen. Sie benutzten rotempfindliche Cäsiumkathoden. Da die fluoreszierende Anode je nach Wahl der Substanz grünes oder blaues Licht aussendet, erreicht man damit eine „Transformation" von langwelligem in kurzwelliges Licht. Die ebene Anode und Kathode waren einander stark genähert, so daß ein annähernd homogenes Feld vorhanden war. Es wurden mit 4000 Volt Spannung brauchbare Bilder erhalten. Die Voraussetzung für ein gutes Gelingen der Bilder ist eine örtlich gleichmäßig empfindliche lichtelektrische Kathode und fluoreszierende Anode.

Die vorliegende Mitteilung möchte Messungen über die spektrale Empfindlichkeit an durchsichtigen Photokathoden bringen und die Besonderheiten aufzeigen, die diesen Kathoden hierin eigen ist. Es wurden Zellenkörper der üblichen kugelförmigen Bauart benutzt und mit einer Kathode vom Typus Ag—Cs_2O—Cs versehen[2]). Die Silberschicht wurde durch Aufdampfen hergestellt und so dick gewählt, daß eine gute Leitfähigkeit sichergestellt war. Diese konnte während des Aufdampfens zwischen zwei Durchschmelzungen in der Zellenwand gemessen werden.

Die fertige Zelle wies im Glühlampenlicht eine Durchlässigkeit von $\sim 25\,\%$ auf. Die Stromspannungskurven zeigten im unzerlegten Licht einer Wolframbandlampe von 2200° C abs. Sättigung bei ungefähr 60 Volt. Die Beleuchtungsstärke auf der Kathode betrug ~ 4000 Lux. Der Sättigungsstrom erreichte Werte bis etwa 10 μA/Lumen. Die spektrale Empfindlichkeit wurde einmal bei üblicher Einstrahlung von vorn und einmal bei Einstrahlung von hinten durch die Glaswand aufgenommen. Die absolute Ausbeute war dabei im ersten Falle größer. Es wird eine mittlere Schichtdicke der Kathode von ~ 40 mμ vorgelegen haben. Für die spektrale Verteilungskurve derartiger Kathoden scheint charakteristisch zu sein, daß das bekannte „langwellige" Maximum im auffallenden Licht sehr schwach ausgebildet ist. Im durchfallenden Licht tritt es gar nicht in Erscheinung

[1]) G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934. — [2]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 115, 1933.

(Fig. 1). Die relative rote Grenze ist gegenüber der an den üblichen undurchsichtigen Kathoden etwas zurückgezogen. Möglicherweise ist für die geringe Ausbildungsschärfe des Maximums der an dünnen Schichten offensichtlich geringere Einfluß des elektrischen Lichtvektors verantwortlich zu machen. Zum Vergleich ist in Fig. 1 die spektrale Ausbeute einer undurchsichtigen Kathode derselben Bauart mit angegeben. An dieser tritt das langwellige Maximum mit Sicherheit in Erscheinung. Charakteristisch für dünne wie dicke Kathoden ist der starke Anstieg der Ausbeutekurve nach kurzen Lichtwellen zu.

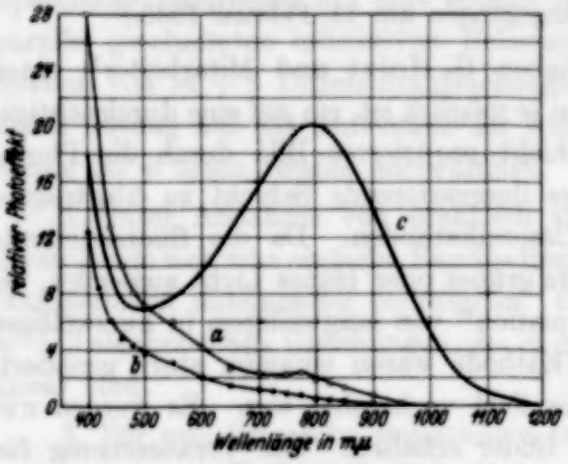


Fig. 1. Spektraler Photoeffekt an Cäsiumkathoden Ag—Cs_2O—Cs.
a) Durchsichtige Schicht im auffallenden Licht, b) durchsichtige Schicht im durchfallenden Licht, c) undurchsichtige Schicht.

Brüche[1]) zeigte als erster elektronenoptische Abbildungen von kalten Kathoden, wenn diese mit ultraviolettem Licht gleichmäßig belichtet werden. J. Pohl[2]) hat dann mit einer entsprechenden Apparatur die elektronenoptische Abbildung eines von ultraviolettem Licht bestrahlten Netzes vorgenommen, das auf die Kathode projiziert wurde. Im Gegensatz zu der Methode von Holst und Mitarbeitern[3]) wird durch die Benutzung der Elektronenlinse eine einwandfreiere Abbildung erzielt, wie es in einer in diesem Heft abgedruckten Arbeit von Schaffernicht[4]) näher ausgeführt wird. Bei den Versuchen von Pohl und Schaffernicht wird das Bild schräg von der Seite her auf die Fläche der Kathode projiziert. Es liegt nahe, auch hier die „durchsichtige" Photokathode anzuwenden. Mit der oben erwähnten Cäsiumkathode wurden einige Versuche in dieser Richtung durchgeführt. Hierzu wurde die Kathode K auf eine ebene spiegelnde Fläche in

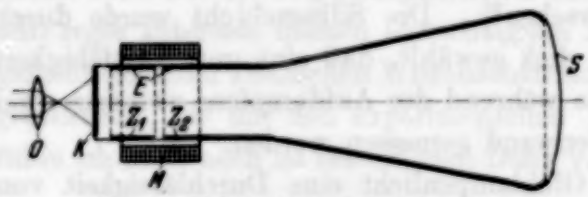
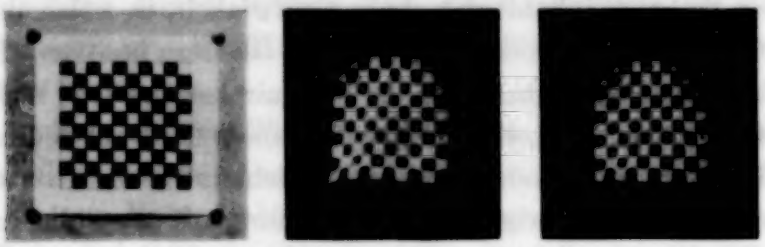


Fig. 2. Elektronenoptisches System.
O Objektiv, K lichtelektrische Kathode, $Z_1 Z_2$ metallische Belegung, E elektrische Linse, M magnetische Linse, S Fluoreszenzschirm.

[1]) E. Brüche, ZS. f. Phys. **86**, 448, 1933. — [2]) Vgl. E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. S. 264, Berlin, Springer, 1934. — [3]) G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934. — [4]) ZS. f. Phys. **93**, 762, 1935.

einem elektronenoptischen System angeordnet (Fig. 2)[1]). Die erzielte Emission betrug ~ 3 μA/Lumen. Auf dieser Kathode von etwa 15 cm² Fläche wurde mittels eines Objektivs O das Bild B_0 einer schachbrettartigen Figur erzeugt. Mit Hilfe der Elektronenlinse M wird dieses Bild auf dem Leuchtschirm S in ein Elektronenbild B_e verwandelt[2]). Zu diesem Zwecke sind Z_1 und Z_2 miteinander verbunden. Bei diesem Prozeß treten vorhandene örtliche Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit der Kathode und des Leuchtschirmes in Erscheinung[3]). Das zeigt Fig. 3. Die Spannung zwischen K und $Z_1 + Z_2$ betrug bei diesem



a b c

Fig. 3. Aufnahme einer schachbrettartigen Figur.
a) Photographisch, b) elektronenoptisch mit sichtbarem Licht, c) elektronenoptisch mit ultrarotem Licht.

Versuch 2500 Volt. Die Aufnahme *a* gibt zunächst zum Vergleich das photographische Bild des Gegenstandes wieder, die Aufnahme *b* das elektronenoptische. Für die Aufnahme *b* wurde von der schachbrettartigen Figur ein Negativ angefertigt und mittels des Objektivs O auf die lichtelektrische Kathode abgebildet. Der photographisch wirksame Anteil der Lichtquelle war dabei zum größten Teil durch Filter beseitigt, weil er die Kathode und den Schirm, die beide durchsichtig sind, durchdringt und damit die Kontraste der photographischen Aufnahme des elektronenoptischen Bildes verwischen würde. Dieser störende Einfluß ist im vollen Umfange kaum zu vermeiden. Die Belichtungszeit betrug 25 sec bei einer vorgegebenen Blende. Die Aufnahme *c* zeigt das Ergebnis, wenn das optische Bild bei Zwischenschaltung eines Wrattenfilters 87 mit ultrarotem Licht auf der Kathode erzeugt wird. Die Belichtungszeit betrug 50 sec bei gleicher Blende, also doppelt so viel wie im Falle *b*. Das elektronenoptische System vermittelte bei der gewählten Einstellung eine Vergrößerung des Bildes um den Faktor ~.

[1]) Für die Versuche wurde ein elektronenoptisches System von Dr. W. Heimann, Reichspostzentralamt, benutzt; vgl. ENT. **12**, 68, 1935, Heft 2. — [2]) Vgl. A. H. Brolly, Electr. Eng. **53**, 1153, 1934. — [3]) Vgl. J. Pohl, ZS. f. techn. Phys. **15**, 579, 1934.

Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Von **Hans Reichenbach** in Istanbul.

(Eingegangen am 8. Januar 1935.)

In dem Wunsche, die Schwierigkeiten des Regellosigkeitsprinzips für die Wahrscheinlichkeitsrechnung zu überwinden, hat H. Blume[1]) das System einer Wahrscheinlichkeitsrechnung entwickelt, in welchem die auftretenden Folgen nur eine endliche Anzahl von Gliedern besitzen. In diesem Zusammenhang macht Blume über die von mir konstruierte Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Bemerkung, die auf einem Mißverständnis beruht und die ich hier korrigieren möchte. Es ist möglich, daß dieses Mißverständnis in der Kürze meiner bisherigen Veröffentlichungen[2]) über diesen Gegenstand ihre Ursache hat; für die weitere Aufklärung des folgenden möchte ich deshalb auf mein neuerdings erschienenes Buch[3]) verweisen, in welchem alle diese Fragen eine ausführliche Klarlegung erfahren haben.

Blume führt aus, daß ich für den Aufbau der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine neue Logik, die Wahrscheinlichkeitslogik, eingeführt habe. Diese Bemerkung ist jedoch nur beschränkt richtig; um dies auszuführen, muß ich zunächst kurz darlegen, welche Arten von Wahrscheinlichkeitsrechnung man unterscheiden muß.

Wie bei jeder mathematisch formulierten Wissenschaft muß man zunächst eine *formale* und eine *inhaltliche* Wahrscheinlichkeitsrechnung unterscheiden. Die erstere benutzt den Begriff Wahrscheinlichkeit, ohne daß diesem Begriff eine bestimmte Deutung zugeordnet wird. In ihr sind alle Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung ableitbar; aber auch die Sätze besitzen hier keine inhaltliche Deutung. Ich habe dieses System die *formale mathematische Wahrscheinlichkeitsrechnung* genannt und kalkülmäßig entwickelt. Zum Verständnis sei an die analoge Behandlung der Geometrie erinnert, die man ebenfalls rein kalkülmäßig auffassen kann; man spricht hier auch von *impliziten Definitionen* (Hilbertsche Axiomatik).

---

[1]) H. Blume, Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven, ZS. f. Phys. **92**, 232, 1934. — [2]) H. Reichenbach, Axiomatik der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Math. ZS. **34**, 568, 1932; Wahrscheinlichkeitslogik, Ber. d. Berl. Akad., Phys.-math. Kl., 1932. — [3]) H. Reichenbach, Wahrscheinlichkeitslehre, Leiden, A. W. Sijthoff, 1935.

Wenn man nun, darüber hinausgehend, dem Begriff Wahrscheinlichkeit des Kalküls eine inhaltliche Deutung zuordnet, kommt man zur inhaltlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung. Aber für die Zuordnung dieser Deutung stehen mehrere Wege offen. Wir können zunächst unter Wahrscheinlichkeit den limes der Häufigkeit in einer Folge verstehen, deren Glieder durch eine *mathematische Vorschrift* gegeben sind. Wir kommen damit zur *inhaltlichen mathematischen Wahrscheinlichkeitsrechnung*. In dieser lassen sich alle Theoreme der Wahrscheinlichkeitsrechnung durchführen. Es genügt hierbei die klassische zweiwertige Logik. In dem Falle der Geometrie entspricht diesem System etwa die Realisierung des euklidischen Axiomensystems, in der Hilbertschen Form, durch die Begriffe der analytischen Geometrie.

Eine andere Art von Wahrscheinlichkeitsrechnung erhält man, wenn man unter Wahrscheinlichkeit den limes der Häufigkeit in einer Folge versteht, die aus *Naturobjekten* besteht. Dieses System nenne ich *physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung*; es ist ebenfalls eine inhaltliche Wahrscheinlichkeitsrechnung. Im Falle der Geometrie entspricht ihr die Belegung des Axiomensystems mit physikalischen Objekten, also die Zuordnung von Lichtstrahlen zu dem Begriff „Gerade" usw., d. h. das, was man auch physikalische Geometrie nennt. Erst in bezug auf diese physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung entstehen die Probleme, die mich zur Wahrscheinlichkeitslogik geführt haben; es sind die Fragen, die man auch als *Anwendungsproblem* bezeichnet und die den Induktionsschluß einschließen.

Diese Darlegungen lassen erkennen, daß man für die Zwecke der mathematischen Wahrscheinlichkeitsrechnung einer Finitisierung nicht bedarf; hier läßt sich alles mit unendlichen Folgen machen, und auch die Frage der Regellosigkeit findet dabei ihre Aufklärung. Wesentlich ist es dabei, daß man den Begriff der Wahrscheinlichkeitsfolge nicht auf den Typ der „regellosen" Folge beschränkt, sondern einen allgemeineren Begriff benutzt, für den die „regellose" oder besser *normale* Folge nur ein Spezialfall ist. Das ist übrigens gerade auch im Hinblick auf die Anwendung des Systems in der Physik wesentlich, weil hier die nichtnormalen Folgen eine sehr große Rolle spielen, z. B. in den als Wahrscheinlichkeitsnachwirkung bekannten Problemen; von einer allgemeinen Wahrscheinlichkeitsrechnung muß verlangt werden, daß sie derartige Folgen ebenso einschließt wie die in Glücksspielen auftretenden Folgen. — Andererseits aber läßt sich zeigen, daß die Finitisierung hier aber auch gar keine Schwierigkeiten macht, da die Axiome der allgemeinen Wahrscheinlichkeitsrechnung für endliche Folgen ohne weiteres erfüllt sind. Unannehmlichkeiten entstehen hier

erst, wenn man auch für endliche Folgen so etwas wie Regellosigkeit definieren will; dabei treten dann Ausdrücke auf, in denen eine gewisse größte Abschnittslänge n und eine Genauigkeit ε eine Rolle spielen, wie in dem Blumeschen System. Ich habe deshalb auf die Durchführung derartiger Überlegungen verzichtet, da sie mir keinen Vorteil zu bringen scheinen[1]).

Dagegen scheint es zunächst, als ob eine derartige Finitisierung für die physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung zweckmäßig wäre, weil diese es in der Tat stets nur mit endlichen Folgen zu tun hat. Doch zeigt sich bei genauerer Betrachtung, daß auch hier durch die Finitisierung kein Vorteil eintritt. Denn die Aussagen der Physik beziehen sich niemals nur auf den bereits abgelaufenen ersten Abschnitt der Wahrscheinlichkeitsfolge, der beobachtet vorliegt, sondern immer zugleich auch auf den zukünftigen Teil, der erst später zu beobachten ist; und wenn man auch sagen kann, daß dieser zweite Abschnitt ebenfalls endlich ist, wenigstens soweit er beobachtbar ist, so nützt in diesem Falle die Endlichkeit nichts, denn die Aussage über den zukünftigen Teil der Folge, die den Charakter einer Prophezeiung hat, enthält alle diejenigen logischen Probleme, die das Anwendungsproblem und den Induktionsschluß so schwierig machen: sie sind die gleichen, ob der in der Zukunft liegende Rest der Folge endlich ist oder unendlich. Darum kann auch eine finite Wahrscheinlichkeitsrechnung aus den Schwierigkeiten des Induktionsproblems nicht herausführen. Das vermag erst die Wahrscheinlichkeitslogik zu leisten, denn die Behauptung über den zukünftigen Rest der Folge wird eben stets nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden. Ob man also in der Theorie der Wahrscheinlichkeit finite oder infinite Folgen zugrunde legen soll, das ist mehr eine Frage des Geschmacks; denn nicht in dem Unterschied finiter und infiniter Folgen liegt die eigentümliche Schwierigkeit des Wahrscheinlichkeitsproblems der Anwendung, sondern in dem Unterschied beobachteter und unbeobachteter Folgenstücke, in dem Unterschied also von Vergangenheit und Zukunft. Auf die Zukunftsaussagen aber kommt es der Physik an; und darum kann für die Physik allein eine Wahrscheinlichkeitstheorie von Wert sein, die für dieses Problem eine Lösung gefunden hat.

[1]) Vgl. hierzu auch Wahrscheinlichkeitslehre, S. 359.

Über das System Nickel—Mangan.

Von **Siegfried Valentiner** und **Gotthold Becker** in Clausthal.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Das System Ni—Mn wird röntgenographisch, magnetisch und elektrisch neu vermessen. Der im Gebiet um 25% Mn beobachtete Magnetismus der Überstrukturlegierung Ni_3Mn hat den Charakter eines ungewöhnlich starken Paramagnetismus. Weiter wird bei 50% Mn ein Gebiet erhöhter Leitfähigkeit gefunden, die durch die auch röntgenographisch wahrscheinlich gemachte Existenz von NiMn erklärt wird.

Das Zustandsdiagramm der Ni-Mn-Legierungen wurde von Zemczuzny, Urasow und Rykowskow[1]) aufgestellt; sie fanden bei hohen Temperaturen vollständige Löslichkeit, wiesen aber auf Haltepunkte im Gebiet von 48 bis 58 Atom-% Mn hin, die sie als Zerfall der festen Lösung deuteten. Dourdine[2]) bestätigte in zwei ausführlichen Arbeiten diese Tatsache; auf Grund seiner metallographischen Untersuchung stellte er die „Verbindung" NiMn fest und vermutete Ni_2Mn_3 und Ni_4Mn_3. Magnetisch wurde das System von Gray[3]) bis zu Mangangehalten von 20% vermessen; nach seinen Ergebnissen steigt die Magnetisierung beim Anlassen der abgeschreckten Proben an. Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow[4]) untersuchten im Gebiet von 0 bis 20% Mn die Anfangspermeabilität, die Koerzitivkraft und den spezifischen Widerstand. Während ihren Ergebnissen zufolge der spezifische Widerstand der Legierungen mit wachsendem Mn-Gehalt bis zu 20% monoton ansteigt, zeigt die Anfangspermeabilität der langsam gekühlten Legierungen mit 17% Mn ein Maximum mit dem zehnfachen Wert der Anfangspermeabilität des Ni und die Koerzitivkraft ein Minimum. Schließlich haben Kaya und Kussmann[5]) im Gebiet von 0 bis 40% Mn ausführliche magnetische und elektrische Messungen angestellt und die an der Stelle Ni_3Mn (etwa 24% Mn) auftretenden Besonderheiten als eine Überstrukturumwandlung gedeutet.

Mit Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften verschiedener Mn-Legierungen beschäftigt, versuchten wir auch die Erkenntnisse über die Ni-Mn-Legierungen zu vervollständigen, insbesondere da uns die durch den

---

[1]) S. Zemczuzny, G. Urasow, A. Rykowskow, ZS. f. anorg. Chem. **57**, 253, 1908. — [2]) F. Dourdine, Rev. de Metallurg. **12**, 125, 1915; **29**, 507, 565, 1932. — [3]) A. Gray, Phil. Mag. **24**, 1, 1912. — [4]) E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann u. B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 99, 1928. — [5]) Seiji Kaya u. A. Kussmann, ZS. f. Phys. **72**, 293—309, 1931.

Einbau des Mn ins Ni-Gitter hervorgerufene hohe magnetische Sättigung interessierte. Unsere Messungen sind, soweit sie sich auf das bereits untersuchte Gebiet beziehen, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen Kayas und Kussmanns, wenn man von den röntgenographischen Resultaten absieht, die von ihren allerdings mehr beiläufig gemessenen Werten abweichen. Wir geben im folgenden unsere Messungen und Ergebnisse wieder.

Herstellung der Legierungen. Als Ausgangsmaterial diente „Nickel in Würfeln" und „Mangan nach Goldschmidt"; beide Proben waren von Kahlbaum bezogen. Die Legierungen wurden im Hochfrequenzofen in Pythagorastiegeln erschmolzen und in eine eiserne Kokille zu Stäben von 1 cm Durchmesser und 15 bis 20 cm Länge vergossen, die wir dann auf etwa 8 mm Durchmesser abdrehten bzw. abschliffen. Die röntgenographische Dichtebestimmung zeigte, daß sie bei dieser Herstellung sehr dicht (etwa 3% Porenvolumen) und homogen ausfielen. Die Zusammensetzung der Legierungen, die freundlicherweise von Herrn Dr. Kolb im hiesigen Chemischen Institut nachgeprüft wurde, lag stets sehr nahe bei der Einwage. Für die Röntgenuntersuchung wurde ferner aus jeder Legierung ein Stäbchen von 1 mm Durchmesser geschliffen. Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte im evakuierbaren Pythagorasrohr eines kippbaren Ofens, der am einen Ende die Durchführung für das Thermoelement, am anderen einen Planschliff besaß, der durch eine Glasscheibe mit Gummiring verschlossen wurde. Die im Vakuum behandelten Proben konnten nach schnellem Entfernen der Platte im Verlauf von 1 bis 2 sec zum Abschrecken ins Wasserbad gekippt werden.

Meßmethoden. Die magnetischen Messungen erfolgten ballistisch. Es standen dazu zwei Einrichtungen zur Verfügung, die früher beschrieben sind, und von denen die eine[1]) von der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Zimmertemperatur, die andere[2]) von Zimmertemperatur bis 700° C zu messen gestattete. Mit ihnen konnten wir im Dauerbetrieb Feldstärken von 500 Ø, bei kurzzeitiger Benutzung Feldstärken von 2000 Ø erreichen. Die größte Empfindlichkeit war derart, daß die Induktion einer Probe von $\chi = 9$ (Mn) durch Einbringen in ein Feld von 500 Ø einen Ausschlag von etwa 70 mm ergab.

Den spezifischen elektrischen Widerstand erhielten wir durch Messung von Strom und Spannung und zwar an verschiedenen Stellen jedes Stabes,

[1]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933. — [2]) S. Valentiner u. G. Becker, ebenda **83**, 400, 1933.

indem die dabei verwandten Spannungsschneiden gemeinsam auf dem Stab verschoben wurden. Für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes wurden angelötete Drähte benutzt, um sicher zu sein, daß bei den verschiedenen Temperaturen die gleiche Stelle des Stabes zur Messung diente. Die Bestimmung erfolgte in Bädern von flüssiger Luft, CO_2-Alkohol und Wasser von Zimmertemperatur.

Die wahren Querschnitte der Stäbe, die für die Berechnung der Magnetisierung und des Leitvermögens bekannt sein mußten, wurden aus Länge und Gewicht der Stäbe und der röntgenographisch bestimmten Dichte errechnet, sie waren etwa 3% kleiner als die geometrischen Querschnitte.

a) Röntgenographische Messungen.

Von allen untersuchten Legierungen wurden im abgeschreckten und gealterten Zustand Debye-Aufnahmen mit Fe$K\alpha$-Strahlung angefertigt. Kaya und Kussmann erhielten in dem von ihnen untersuchten Gebiet von 0 bis 25% Mn die α-Phase mit dem Gitter des Nickels (α = 3,51 bis 3,52 Å), und von 25% Mn aufwärts daneben noch eine β-Phase, ebenfalls kubisch-flächenzentriert, aber mit der Gitterkonstante 3,60 Å. Abweichend davon ergaben unsere Aufnahmen (Fig. 1) an den *abgeschreckten* Legierungen eine Aufweitung des Ni-Gitters, dessen Gitterkonstante von 3,51 auf 3,69 Å linear mit dem Mangangehalt der Legierungen von 0 bis etwa 63% Mn ansteigt; bei höheren Mn-Gehalten ändert sich diese Gitterkonstante nicht mehr, bei 90% Mn fanden wir das etwas aufgeweitete Gitter des β-Mangans.

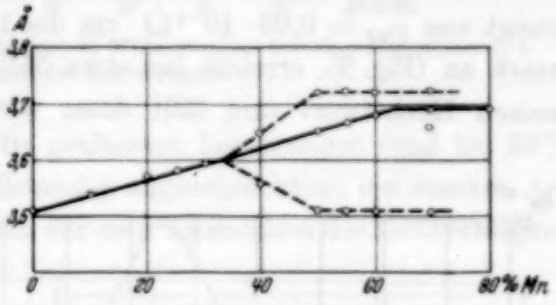


Fig. 1. Gitterkonstanten im System Ni—Mn (— — — tetragonales Gitter).

Die *gealterten* Legierungen zeigten zum Teil eine andere Struktur. Die bei 24% Mn zu erwartende Überstruktur der gealterten Legierungen, die schon Kaya und Kussmann aus ihren Leitfähigkeitsmessungen folgerten, aber röntgenographisch nicht nachweisen konnten, war auch auf unseren Aufnahmen wegen der geringen Differenz im Atomgewicht von Mn und Ni nicht zu erkennen.

Die Legierungen mit 40 bis 70% Mn besitzen nach dem Altern im Gegensatz zu ihrem Zustand vor der Alterung ein flächenzentriert tetragonales Gitter von gleichem Volumen wie die zugehörigen abgeschreckten

Legierungen. Mit der Zunahme des Mn-Gehalts ändert sich das Achsenverhältnis c/a

von 0,975 ($c = 3{,}56$ Å; $a = 3{,}65$ Å) bei 40% Mn
auf 0,944 ($c = 3{,}51$ Å; $a = 3{,}72$ Å) bei 50% Mn

und behält diesen Wert bei höheren Mn-Gehalten bis etwa 70%. Bei der Legierung mit 70% ist freilich noch ein anderes Gitter, kubisch-flächenzentriert mit $a = 3{,}66$ Å, zu erkennen.

Das reguläre Gitter der abgeschreckten Legierungen von 40 bis 60% Mn tritt *rein* nur im Gußzustand auf; die von etwa 800° abgeschreckten Legierungen zeigen mehr oder weniger stark auch die tetragonale Phase neben der regulären. Den Grund der Abweichungen von Kaya und Kussmanns Ergebnissen haben wir nicht auffinden können.

b) Elektrische Messungen.

Der spezifische Widerstand der abgeschreckten Ni-Mn-Legierungen steigt von $\varrho_{20} = 0{,}09 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$ cm des technischen Ni mit dem Mn-Gehalt stark an (Fig. 2), erreicht bei etwa 55% Mn mit $\varrho_{20} = 2{,}75 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$ cm seinen Höchstwert und fällt dann wieder ab auf $1{,}55 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$ cm bei 80% Mn. Bei höheren Mn-Gehalten war eine Widerstandsmessung nicht möglich, der Stab mit 90% Mn zersprang schon beim Erkalten in viele Stücke mit dem glasigen Bruch des Mangans. Die Messungen an Legierungen, die bei 400 bis 430° gealtert waren, ergaben, daß es zwei Konzentrationsbereiche geringeren spezifischen Widerstandes gibt, von denen der eine bei etwa 24% Mn liegt — ihn haben schon Kaya und Kussmann festgestellt —, der andere zwischen 40 und 70% Mn-Gehalt. Auf Legierungen mit Gehalten bis 20% Mn hat offensichtlich die Alterung keinen Einfluß. Die Absolutwerte des spezifischen Widerstandes der abgeschreckten Legierungen mit mehr als 30% und der gealterten mit mehr

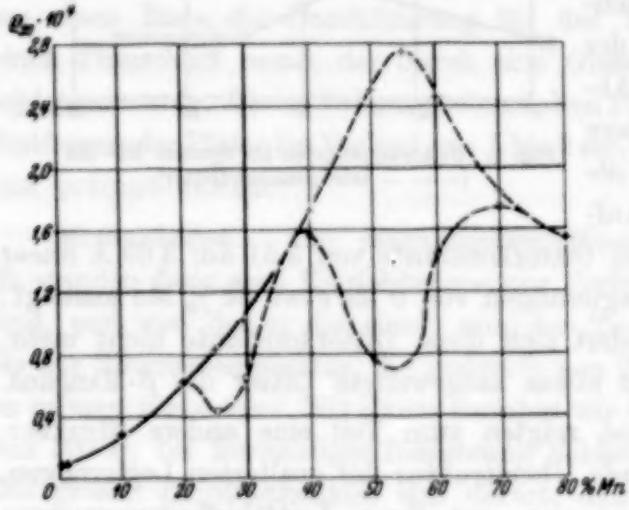


Fig. 2. Spezifischer Widerstand der abgeschreckten (+) und gealterten (o) Legierungen.

als 20% sind etwas unsicherer als die der Legierungen mit geringerem Gehalt an Mn, teils weil die Abschreckgeschwindigkeiten, von denen die Werte für das abgeschreckte Material abhängig sind, nicht genau reproduzierbar sind, teils weil die Stäbe beim Abschrecken leicht Sprünge bekommen.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, der zwischen — 190 und + 20° gemessen wurde, ist in Fig. 3 dargestellt. Unterhalb 30%

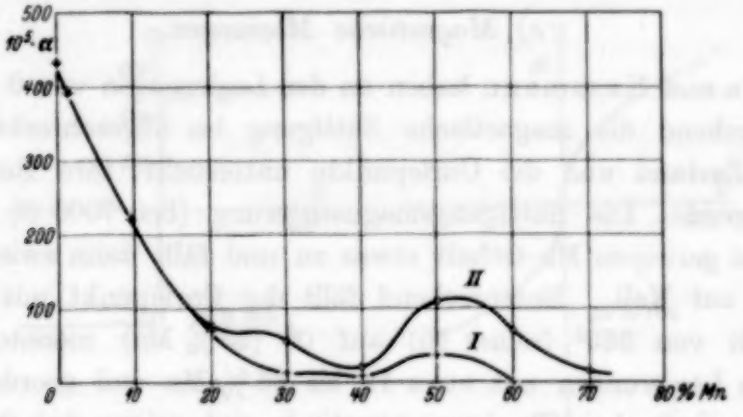


Fig. 3. Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der abgeschreckten (+) und gealterten (o) Legierungen.

und bei 50% Mn-Gehalt zeigen die gealterten Legierungen (und bei 50% auch noch die offenbar nicht vollständig abgeschreckten) ein starkes Ansteigen des Temperaturkoeffizienten, der dem Anwachsen des Leitvermögens in diesen Gebieten entspricht und auf einen Ordnungsvorgang im Gitter — Bildung einer Überstruktur — schließen läßt.

Um den Vorgang der Alterung genauer zu untersuchen, wurde eine Legierung (70% Ni, 30% Mn) im elektrischen Röhrenofen erhitzt und ihr Widerstand mittels angelöteter Strom- und Spannungsdrähte mit dem Kompensationsapparat gemessen. Der spezifische Widerstand des vorher von hoher Temperatur abgeschreckten Stabes $\varrho_{20} = 0{,}968\,\Omega \cdot \text{cm}$ (Kurve I in Fig. 4) nimmt mit dem kleinen Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{,}00013$ zu. Nach einem etwas schnelleren Ansteigen bei 350 bis 450°, das wohl auf Kornwachstum zurückzuführen ist, erfolgt bei 460° ein plötzlicher Abfall

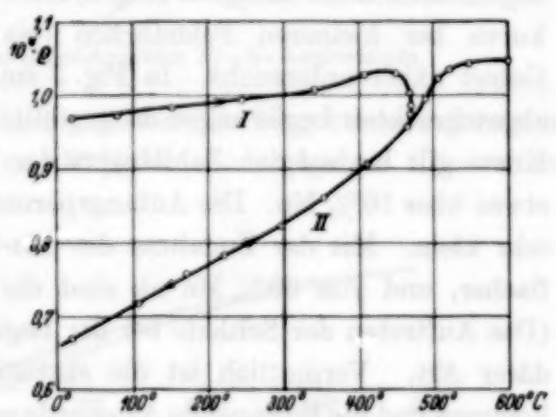


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Legierung 70% Ni, 30% Mn. I abgeschreckt, II gealtert.

(innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde) in die Kurve II der „gealterten Legierung", die dann von 600° bis Zimmertemperatur reproduzierbar durchlaufen werden kann. Dicht über 500° geht, wie das Umbiegen der Kurve zeigt, der Temperaturkoeffizient wieder von dem großen in den kleineren Wert über. Hier wird offenbar die Ordnung im Gitter durch die thermische Unruhe zerstört, beim Abschrecken von 600° erhält man die ungeordnete feste Lösung.

c) Magnetische Messungen.

Kaya und Kussmann haben an den Legierungen von 0 bis 40% Mn sehr eingehend die magnetische Sättigung im abgeschreckten und gealterten Zustand und die Curiepunkte untersucht; ihre Resultate sind etwa folgende: Die Sättigungsmagnetisierung (bei 7000 Ø) des Nickels nimmt bei geringem Mn-Gehalt etwas zu und fällt dann zwischen 10 und 24% bis auf Null. Entsprechend fällt der Curiepunkt mit steigendem Mn-Gehalt von 363° (reines Ni) auf 0° (23% Mn) monoton ab. Die gealterten Legierungen mit etwa 15 bis 35% Mn und geordneter Atomverteilung sind ebenfalls ferromagnetisch und zeigen bei 22% Mn ein Maximum der Magnetisierung mit einem Wert, der 20% über dem des Nickels liegt. Die magnetische Umwandlung erfolgt in einem größeren Gebiet in der Nähe von 500°.

Zur Prüfung, wie weit diese Legierungen den Charakter der magnetischen Eigenschaften des Mangans zeigen, haben wir die Form der Magnetisierungskurve bei kleineren Feldstärken (bis 500 Ø) und das paramagnetische Gebiet näher untersucht. In Fig. 5 sind einige charakteristische Fälle der abgeschreckten Legierungen dargestellt. Die erste mit 10% Mn bezeichnete Kurve gilt bis auf den Zahlenwert der Sättigung für das Gebiet von 0 bis etwas über 10% Mn. Die Anfangspermeabilität ist hoch, die Koerzitivkraft sehr klein. Mit der Zunahme des Mn-Gehalts werden die Kurven immer flacher, und von 30% Mn ab sind die Legierungen rein paramagnetisch. (Das Auftreten der Schleife bei der Legierung mit 25% Mn ist wohl sekundärer Art. Vermutlich ist die statistische Unordnung nicht mehr vollkommen und die beginnende Atomordnung gibt Anlaß zu Gitterspannungen.) Dieser Paramagnetismus ist temperaturunabhängig wie der des reinen Mangans, während die Legierungen mit geringem Mn-Gehalt oberhalb ihres Umwandlungspunktes dem Curie-Weissschen Gesetz folgen.

Die Suszeptibilitäten χ der abgeschreckten manganreichen Legierungen sind nicht sehr genau meßbar, da die Abschreckgeschwindigkeit offenbar sehr hoch sein muß, um reproduzierbare Werte zu geben.

Es ist für Legierungen mit:

% Mn	30	40	50—100
χ	$120 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$

Einfluß der Alterung. Der paramagnetische Charakter der Legierungen mit 20 bis 30% Mn bleibt nun auch beim Altern erhalten, nur nimmt die

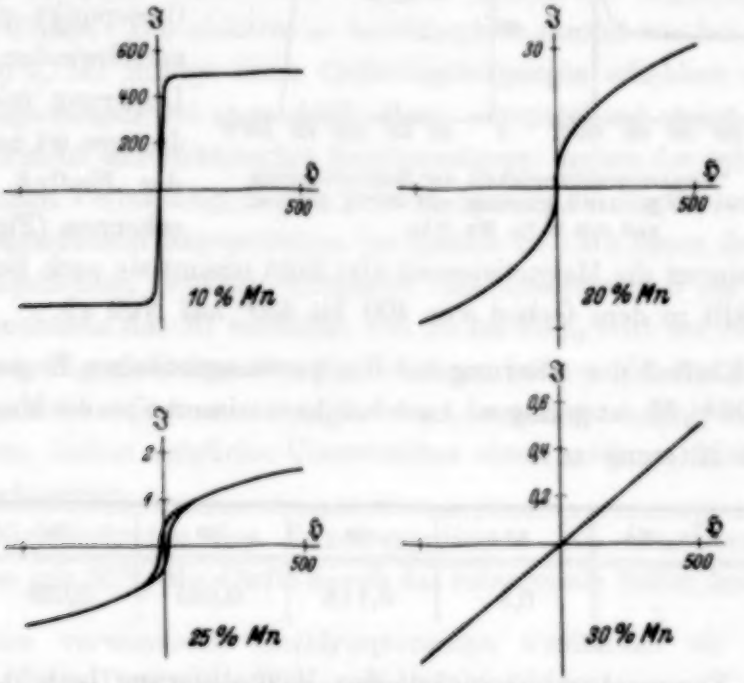


Fig. 5. Magnetisierungskurven abgeschreckter Ni—Mn-Legierungen.

Magnetisierung beträchtlich zu. In Fig. 6 sind die Magnetisierungskurven der gealterten Legierungen mit 25 und 30% Mn wiedergegeben. Die weitere

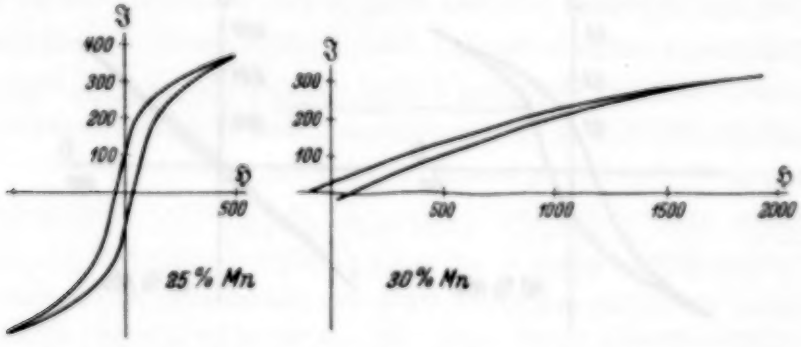


Fig. 6. Magnetisierungskurven gealterter Ni—Mn-Legierungen.

Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen ergab, daß die Intensität der Magnetisierung der Legierung mit 30% Mn in dem untersuchten Bereich

von -190 bis $+420^0$ temperaturunabhängig ist, und wir möchten darin einen starken Einfluß des Mn sehen, zumal auch die gealterten Legierungen mit höheren Mn-Gehalten völlige Temperaturunabhängigkeit der Magnetisierung zeigen. Bei höheren Meßtemperaturen, über 420^0, nimmt die Magnetisierung der Legierung mit 30% Mn noch zu (Fig. 7a), um dann beim Curiepunkt plötzlich zu verschwinden. Bei der Legierung mit 25% Mn dagegen ist noch deutlich der Einfluß des Ni zu erkennen (Fig. 7b), denn bis 200^0 nimmt die Magnetisierung ab; dann nimmt sie auch bei ihr wieder zu und fällt in dem Gebiet von 400 bis 450^0 auf Null ab.

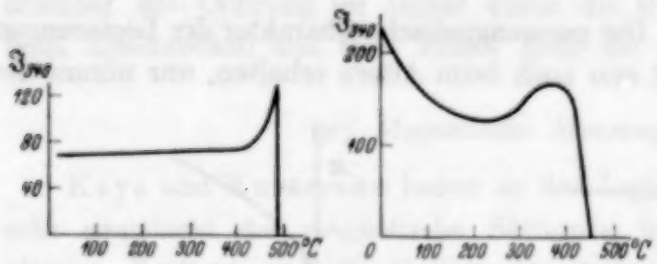


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (bei $\mathfrak{H} = 340$ Ø) der Legierung mit 30% Mn (7a) und mit 25% Mn (7b).

Der Einfluß der Alterung auf die paramagnetischen Legierungen mit mehr als 30% Mn ist geringer. Auch bei ihnen nimmt aber die Magnetisierung durch die Alterung zu:

% Mn	40	50	60	70	80
$J_{500\,Ø}$	0,3	0,115	0,049	0,038	0,033

Eine Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung besteht, wie schon erwähnt, nicht. Die bei diesen Legierungen (besonders bei denen mit 40 und 50%) beobachtete Hysteresis dürfte wohl noch auf den Einfluß des Ni

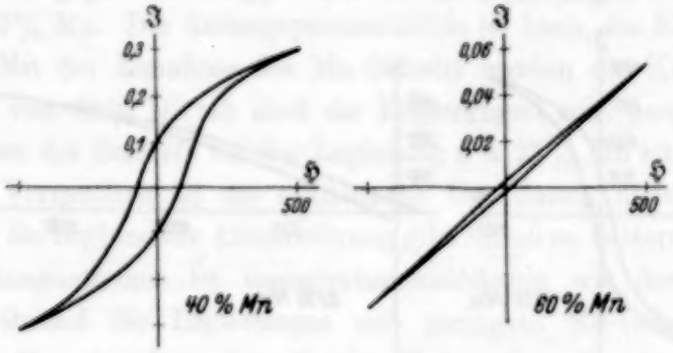


Fig. 8. Magnetisierungskurven gealterter Ni—Mn-Legierungen.

zurückzuführen sein. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sie von dem geringen Eisengehalt des Mn herrührt, das etwa in den abgeschreckten Legierungen

gelöst und in den gealterten ausgeschieden wäre. Dann sollte der ferromagnetische Charakter mit dem Mn-Gehalt zunehmen, was nicht der Fall ist (Fig. 8).

d) Zusammenfassung.

Die von hoher Temperatur abgeschreckten Ni-Mn-Legierungen sind eine feste Lösung von Mn in Ni bzw. bei über 80% Mn von Ni in β-Mn. Von 40 bis 70% Mn findet sich bei den gealterten Legierungen eine tetragonale Phase. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt wie bei 25% Mn auch bei 50% Mn infolge eines Ordnungsvorganges erheblich zu, wenn man die Legierungen bei etwa 450° altert; entsprechend steigt der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens; neben der schon früher nachgewiesenen Verbindung Ni_3Mn besteht danach die Verbindung NiMn.

Die magnetischen Eigenschaften im System Ni—Mn lassen den Einfluß beider Komponenten deutlich erkennen. Im Gebiet von 0 bis 20% Mn ist im wesentlichen das Ni wirksam, von 20 bis 35% tritt der Einfluß der magnetischen Eigenschaften des Mn kräftiger hervor, die das Mn immer dann, wie es scheint, intensiver zeigt, wenn die einzelnen Mn-Atome durch die in diesem Gebiet mögliche Überstruktur einen größeren Abstand voneinander bekommen.

Das Nichtauftreten des Ferromagnetismus bei den Überstruktur-Legierungen mit 50% Mn dürfte durch das tetragonale Gitter bedingt sein.

Den hier verwendeten Hochfrequenzofen verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, Januar 1935.

Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik[1]).

Von **S. Flügge** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 29. Januar 1935.)

Der Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit erscheint in mancher Weise ungeeignet, um an die Spitze der Betrachtungen gestellt zu werden. Es wird deshalb ein anderer Weg angegeben in Analogie zu einem Verfahren, das gelegentlich im Spezialfall der Fermi-Statistik angewandt wurde. Als Nebenresultat ergibt sich eine sehr allgemeine Entropieformel.

1. Problemstellung. Die Behandlung der Grundgesetze der Bose- und Fermi-Statistik geht in der Literatur im allgemeinen aus von dem Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit, der mit Hilfe einer vorgegebenen Abzählregel eingeführt wird. Erst nachdem der Begriff der Entropie auf diese Weise geprägt ist, geht man dann dazu über, die Wechselwirkung zwischen zwei Systemen zu betrachten und daraus die bekannten Sätze über das thermodynamische Verhalten (H-Theorem usw.) zu folgern.

Dieser Weg scheint mir in mancher Weise mangelhaft. Ich will nicht näher darauf eingehen, daß er meines Erachtens einige didaktische Nachteile gegenüber dem im folgenden benutzten besitzt; wesentlicher scheinen mir zwei Mängel zu sein, die aufs engste damit zusammenhängen, daß der Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit an die Spitze gestellt wird. *Erstens* tritt dadurch nämlich von Anfang an eine Spezialisierung auf ein bestimmtes Modell ein, indem man an die Spitze des Ganzen eine bestimmte Art der Abzählung setzt. Es leidet darunter die Allgemeinheit der angestellten Betrachtungen, und es wird nicht die Frage beantwortet, wie weit die abgeleiteten Sätze nun eigentlich spezielle Folgerungen gerade dieser oder jener Form des zugrunde gelegten Modells sind oder wie weit sie Anspruch auf Allgemeinheit erheben dürfen. Hierin mögen auch die Schwierigkeiten zum großen Teil ihren Ursprung haben, die die Fermi- und Bose-Statistik dem Anfänger oft bieten, eine Auffassung, die noch vor kurzem sehr entschieden von P. Jordan[2]) betont worden ist.

Zweitens wird bei der Bestimmung der statistischen Wahrscheinlichkeit für ein vorgegebenes Modell mehr in die Theorie hineingesteckt, als wirklich beobachtbar ist. Denn zunächst wird aus kombinatorischen Überlegungen

---

[1]) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. am 26. Januar 1935. — [2]) P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933. Vgl. den Hinweis im Vorwort, S. IX und die Ausführungen S. 86ff.

die statistische Wahrscheinlichkeit für beliebig viele oder wenige Systeme berechnet, während sich die Beobachtung natürlich stets auf den Grenzfall sehr vieler Systeme beschränkt. Mathematisch findet das seinen Ausdruck in der Anwendung der Stirlingschen Formel[1]). Es scheint mir nicht ganz den üblichen Grundsätzen physikalischer Deduktion zu entsprechen, wenn man einen Begriff an die Spitze stellt, von dem nur das asymptotische Verhalten überhaupt beobachtbar ist. Auch diese Schwierigkeit soll im folgenden umgangen werden.

2. Der Ansatz. Nach dem Gesagten gilt es also, einen anderen Ausdruck an die Spitze der Überlegungen zu stellen. Wir wählen hierzu die Anzahl der Übergänge je Zeiteinheit zwischen zwei Zuständen in einer Gesamtheit. Dieser Ausgangspunkt setzt bereits voraus, daß die Zahl der Systeme groß ist und enthält nichts, was sich prinzipiell der Beobachtung entzieht. Wir folgen nun einem Gedankengang, der teilweise gelegentlich für den speziellen Fall der Fermi-Statistik durchgeführt worden ist[2]).

Ein System möge eine Reihe diskreter Energiezustände E_r annehmen können; N_r sei die Zahl von Systemen, die sich zur Zeit t im Zustande E_r befinden. Von einem Zustande E_r zu einem solchen *anderer* Energie $E_{r'}$ kann ein Übergang nur stattfinden durch Wechselwirkung mit einem zweiten System, das gleichzeitig seinen Zustand E_s in $E_{s'}$ verändert, derart, daß der Energiesatz gewahrt bleibt:

$$E_r + E_s = E_{r'} + E_{s'}. \tag{1}$$

In der Boltzmann-Statistik ist dann bekanntlich die Anzahl von simultanen Übergängen $r \to r'$, $s \to s'$ in der Zeiteinheit nur abhängig von der Besetzung der Anfangszustände, dagegen nicht von der der Zielzustände:

$$w_{rs}^{r's'} N_r N_s \tag{2a}$$

und für den umgekehrten Prozeß $r' \to r$, $s' \to s$

$$w_{r's'}^{rs} N_{r'} N_{s'}. \tag{2b}$$

---

[1]) Herr Prof. Bechert machte mich darauf aufmerksam, daß die Stirlingsche Formel für $N!$ bereits bei Mitnahme des Faktors $\sqrt{2\pi N}$ für $N = 2$ bis auf einen Fehler von 4% zutrifft. Dies ist jedoch kein Einwand gegen die hier durchgeführten Überlegungen, da die Mitnahme dieses Faktors bereits zu einer Verletzung des H-Theorems führen würde, wovon man sich leicht z. B. für den Fall der Boltzmann-Statistik durch Ausrechnung von dS/dt überzeugt. — [2]) L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928. Ähnliche Gedankengänge auch bei L. Brillouin, Die Quantenstatistik, S. 188—191. Berlin 1931.

Dabei gilt unter sehr allgemeinen Voraussetzungen der quantenmechanische Satz:

$$w^{rs}_{r's'} = w^{r's'}_{rs} = w^{sr}_{s'r'} = w^{s'r'}_{sr}. \tag{3}$$

Die Bosesche und Fermische Statistik unterscheiden sich nun dadurch von der Boltzmannschen, daß die Anzahl der Übergänge *außer von den Besetzungszahlen der Anfangszustände auch von denen der Zielzustände* abhängt, und zwar ist statt (2a) der Ausdruck

$$w^{r's'}_{rs} N_r N_s (g_{r'} + \gamma N_{r'}) (g_{s'} + \gamma N_{s'}) \tag{4}$$

zu setzen, wobei man die Bose-Statistik für $\gamma = +1$, die Fermi-Statistik für $\gamma = -1$ erhält. g_r ist dabei die Anzahl der Zellen von der Energie E_r.

Wir wollen uns im folgenden in keiner Weise auf eine der drei Statistiken festlegen, sondern wollen an Stelle von (2a) bzw. (4) die Forderung setzen, daß die Abhängigkeit vom Zielzustand durch eine *beliebige* Funktion von dessen anfänglicher Besetzungszahl gegeben sein soll, die wir mit $f_r(N_r)$ — oder kurz mit f_r — bezeichnen wollen. Die Anzahl der Übergänge wird dann

$$w^{r's'}_{rs} N_r N_s f_{r'}(N_{r'}) f_{s'}(N_{s'}), \tag{5}$$

und es gilt die Beziehung

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_{r'} \sum_{s} \sum_{s'} w^{r's'}_{rs} (N_{r'} N_{s'} f_r f_s - N_r N_s f_{r'} f_{s'}),$$

oder, in etwas anderer Schreibweise:

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_{r'} \sum_{s} \sum_{s'} w^{r's'}_{rs} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \tag{6}$$

unter Einführung der, nach Wahl des Modells, bekannten Funktion

$$\varphi_r = \frac{f_r(N_r)}{N_r}. \tag{7}$$

3. Gleichgewicht. Als Gleichgewichtsbedingung erhält man die Forderung, daß jeder Summand in (6) verschwindet, d. h. in den vier Variablen N_r, N_s, $N_{r'}$, $N_{s'}$ muß die Identität bestehen

$$\varphi_r \varphi_s = \varphi_{r'} \varphi_{s'}. \tag{8}$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, daß $\ln \varphi_r$ eine lineare Funktion der Energie E_r werden muß, und daraus folgt sofort die Verteilungsfunktion $N_r = N_r(E_r)$ im Gleichgewichtszustand durch Auflösen der Gleichung

$$f_r(N_r) = N_r e^{-\alpha - \beta E_r}. \tag{9}$$

Die Bestimmung der beiden Konstanten α und β läßt sich mit Hilfe der Entropie in einer der üblichen Methode durchaus analogen Weise durchführen. Wir gehen dazu über, die Entropie zu berechnen.

4. Entropie. Wir definieren die Entropie S durch zwei Eigenschaften: Sie soll sich erstens *additiv* zusammensetzen aus Funktionen der einzelnen Besetzungszahlen N_r:

$$S = \sum_r S_r(N_r), \tag{10}$$

und sie soll dem zweiten Hauptsatz genügen:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \geqq 0. \tag{11}$$

Führen wir (10) und (6) in (11) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} &= \sum_r \frac{\mathrm{d}S_r}{\mathrm{d}N_r}\frac{\mathrm{d}N_r}{\mathrm{d}t} = \sum_r\sum_{r'}\sum_s\sum_{s'} \frac{\mathrm{d}S_r}{\mathrm{d}N_r} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r\varphi_s - \varphi_{r'}\varphi_{s'}) \\ &= \frac{1}{4}\sum_r\sum_{r'}\sum_s\sum_{s'} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r\varphi_s - \varphi_{r'}\varphi_{s'}) \left(\frac{\mathrm{d}S_r}{\mathrm{d}N_r} + \frac{\mathrm{d}S_s}{\mathrm{d}N_s}\right. \\ &\quad \left. - \frac{\mathrm{d}S_{r'}}{\mathrm{d}N_{r'}} - \frac{\mathrm{d}S_{s'}}{\mathrm{d}N_{s'}}\right).\end{aligned} \tag{12}$$

Dabei ist der letzte Ausdruck durch Addition der vier identischen durch Vertauschung der Summationsindizes entstehenden Ausdrücke gewonnen. Wir setzen weiterhin

$$\frac{\mathrm{d}S_r}{\mathrm{d}N_r} = \ln\sigma_r; \tag{13}$$

dann wird

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4}\sum_r\sum_{r'}\sum_s\sum_{s'} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r\varphi_s - \varphi_{r'}\varphi_{s'}) \ln\frac{\sigma_r\sigma_s}{\sigma_{r'}\sigma_{s'}}. \tag{14}$$

Hier sind in jedem Summanden die fünf vor der Klammer stehenden Faktoren positiv. Der Entropiesatz (11) gilt also, wenn jeder Summand positiv ist, für beliebige Werte der sämtlichen in der Summe auftretenden N-Größen. Es soll also σ_r so bestimmt werden, daß für beliebige Werte der vier Argumente der Ausdruck

$$(\varphi_r\varphi_s - \varphi_{r'}\varphi_{s'}) \ln\frac{\sigma_r\sigma_s}{\sigma_{r'}\sigma_{s'}} \geqq 0 \tag{15}$$

wird.

Wir schließen nun so: Physikalische Tatsache ist, daß es nur *einen* Gleichgewichtszustand gibt. Es wird aber $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t = 0$ sowohl für

$$\varphi_r\varphi_s = \varphi_{r'}\varphi_{s'} \tag{16}$$

als auch für

$$\sigma_r\sigma_s = \sigma_{r'}\sigma_{s'}. \tag{17}$$

Beide Aussagen müssen also gleichbedeutend sein, d. h. σ_r muß die Form haben:

$$\sigma_r = A\,\varphi_r^k, \tag{18}$$

worin A und k beliebige Konstanten sind; aus dem Verbot negativer Werte von (14) folgt $k > 0$. Damit wird gemäß (7) und (13) die Entropie selbst:

$$S = \sum_r \int \ln \sigma_r \,\mathrm{d}N_r = \sum_r k \int \ln \frac{f_r}{N_r}\,\mathrm{d}N_r + \ln A \sum_r N_r + B$$

$$= k \sum_r \int \ln \frac{f_r}{N_r}\,\mathrm{d}N_r + S_0. \tag{19}$$

Es bleiben also zwei willkürliche Konstanten frei: k, d. h. ein Maßstabsfaktor (Boltzmannsche Konstante), der natürlich nur durch Ausführung eines speziellen Experiments bestimmt werden kann, und S_0, die Entropiekonstante, entsprechend der Tatsache, daß der dritte Hauptsatz nicht aus dem zweiten gefolgert werden kann.

Damit ist eine allgemeine Entropieformel aufgestellt, aus der man leicht die bekannten Entropieformeln für die drei in der Natur realisierten Statistiken herleiten kann durch Spezialisierung auf bestimmte Funktionen f_r. Man erhält (γ = beliebige Konstante)

1. für $f_r = \gamma$ die Boltzmann-Statistik mit

$$S = S_0 - k \sum_r N_r \ln N_r,$$

2. für $f_r = \gamma\,(g_r - N_r)$ die Fermi-Statistik mit

$$S = S_0 + k \sum \left\{ \int \ln (g_r - N_r)\,\mathrm{d}N_r - \int \ln N_r \,\mathrm{d}N_r \right\}$$

$$= S_0 - k \sum_r \left\{ N_r \ln N_r + (g_r - N_r) \ln (g_r - N_r) \right\},$$

3. für $f_r = \gamma\,(g_r + N_r)$ die Bose-Statistik mit

$$S = S_0 - k \sum_r \left\{ N_r \ln N_r - (g_r + N_r) \ln (g_r + N_r) \right\}.$$

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik der Universität im Januar 1935.

Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1934.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Barth[1]) für das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie 4555 Å des Cäsiums den Wert 1,41 gefunden. Dies Ergebnis widerspricht dem von mir in einer früheren Arbeit[2]) gefundenen Wert 1,27. Es wird gezeigt, daß der Barthsche Wert einen systematischen Fehler enthalten kann, der ihn um schätzungsweise 0,1 zu hoch erscheinen läßt. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erfordern die Barthschen Intensitätsmessungen nicht mehr den Wert $^5/_2$ für den Kernspin des Cäsiums, sondern stimmen gut mit dem für einen Kernspin von $^7/_2$ erforderlichen Wert 1,29 überein.

Die Hyperfeinstruktur der Linie 4555 des Cäsiums. Die Cäsiumlinie 4555 besteht nach den Beobachtungen aus zwei Komponenten; das ist aber nicht die Struktur der vollständig aufgelösten Linie. Vielmehr wird jede dieser Komponenten durch die Überlagerung von drei nicht aufgelösten Komponenten gebildet; diese unaufgelöste Struktur entsteht durch die Hyperfeinstruktur des Niveaus $7^2P_{3/2}$. Die von der Theorie geforderten Abstände und relativen Intensitäten dieser sechs Komponenten der Linie sind in Fig. 1 dargestellt.

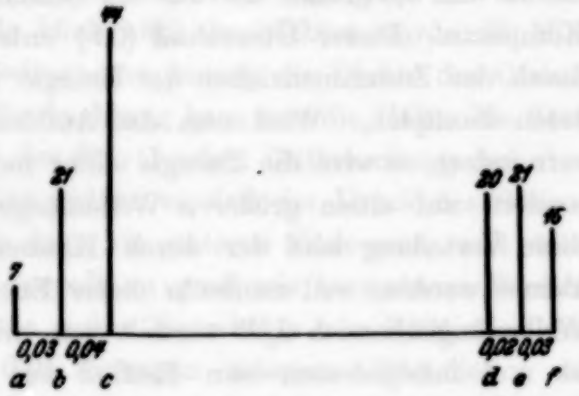


Fig. 1. Hyperfeinstruktur der Cäsiumlinie 4555.

Die Intensitätsverhältnisse sind für einen Kernspin $^7/_2$ berechnet und die Abstände der unaufgelösten Komponenten sind aus der Gesamtbreite des $7^2P_{3/2}$-Niveaus abgeleitet; diese wurde aus den Frequenzunterschieden zwischen den beobachteten Dublettaufspaltungen der Komponenten der Linie 4555 und der Dublettaufspaltung des $6S_{1/2}$-Niveaus in einer früheren Arbeit[3]) berechnet.

[1]) Hans Barth, ZS. f. Phys. **91**, 272, 1934. — [2]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 455, 1934. — [3]) D. A. Jackson, ebenda **147**, 500, 1934.

Intensitätsmessungen. Das Intensitätsverhältnis, das Barth messen wollte, war das der Summe der Komponenten *a*, *b* und *c* zu der Summe der Komponenten *d*, *e* und *f*; die wirklich ausgeführte Messung war ein Vergleich der Intensitäten der Maxima der beiden unaufgelösten Linienhaufen *a*, *b*, *c* und *d*, *e*, *f*. Barth hatte angenommen, daß diese Messung das in Frage stehende Intensitätsverhältnis liefert, was aber natürlich nicht zu stimmen braucht. Es trifft nur dann zu, wenn das verwendete Auflösungsvermögen sehr klein ist gegenüber dem, das zur Auflösung des Linienkomplexes erforderlich wäre. Wäre z. B. das benutzte Auflösungsvermögen gerade so groß, daß die unaufgelöste Struktur sich knapp vor der Auflösung befindet, so wäre das gemessene Intensitätsverhältnis das der stärksten Komponente in jedem Linienkomplex, und daher gleich 44 : 21 oder ungefähr 2,1 : 1. Bei abnehmendem Auflösungsvermögen geht das gemessene Intensitätsverhältnis allmählich von diesem Wert zu dem verlangten Wert 1,29 : 1 über. Diesem letzteren Wert nähert man sich, wenn das Auflösungsvermögen sehr klein wird gegenüber dem, das zur Auflösung der Linienkomplexe erforderlich ist. Man muß also irgendwelche Annahmen über den Zusammenhang zwischen Auflösungsvermögen und gemessenem Intensitätsverhältnis machen und die folgenden Überlegungen geben dazu eine Näherungsmethode.

Ist das Auflösungsvermögen R gerade groß genug, um die Linienkomplexe aufzulösen, so beträgt das gemessene Intensitätsverhältnis 2,1 : 1; das ist um 0,8 größer als das der Summen der Bestandteile der beiden Komplexe. Dieser Überschuß (0,8) entsteht, wie oben erklärt wurde, durch das Zusammenziehen der Energie auf die eine Linie in dem stärkeren Komplex. Wird nun das Auflösungsvermögen auf einen Wert r vermindert, so wird die Energie nicht mehr so stark konzentriert werden, sondern auf einen größeren Wellenlängenbereich verteilt werden; durch diese Verteilung wird der durch Konzentrieren entstandene Überschuß kleiner werden, weil nunmehr dieser Energiebetrag, der vorher über den Wellenlängenbereich λ/R verteilt war, nun über das Gebiet λ/r verteilt ist und infolgedessen sein Einfluß auf das Maximum der Energie im Verhältnis

$$\frac{\lambda/R}{\lambda/r} = \frac{r}{R}$$

vermindert ist. Das beobachtete Intensitätsverhältnis der Maxima des beobachteten Dubletts für einen Kernspin $I = {}^7/_2$ beträgt daher

$$1{,}29 + 0{,}8 \cdot r/R.$$

Diese Schätzung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Maxima von dem benutzten Auflösungsvermögen beansprucht keine große Genauigkeit; solange aber die Korrektion klein ist, muß der durch sie gelieferte Wert eine gute Näherung darstellen.

R hat ungefähr den Wert $5 \cdot 10^6$ und das Auflösungsvermögen des von Barth benutzten Stufengitters betrug etwa $6 \cdot 10^5$; r/R hatte daher ungefähr den Wert $^1/_8$, so daß das beobachtete Intensitätsverhältnis für $I = {}^7/_2$ den Wert 1,39 haben sollte. Der von Barth gefundene Wert 1,41 stimmt hiermit ausgezeichnet überein.

Das Auflösungsvermögen der von mir benutzten Lummer-Gehrcke-Platte war viel kleiner; der theoretische Wert war etwa $2{,}5 \cdot 10^5$; aber wegen der Kleinheit der Streifen (um die Lichtstärke zu vergrößern, war eine Linse mit kurzer Brennweite zum Abbilden der Streifen auf den Spektrographenspalt benutzt worden) betrug das tatsächliche Auflösungsvermögen nur etwa die Hälfte davon. Die Korrektion ist daher fast zu vernachlässigen, sie beträgt weniger als 0,02.

Korrektion für Selbstabsorption. Die von mir und Barth verwendeten Korrektionen wegen Selbstabsorption stimmen nicht ganz überein. Bei mir hatte sich die Korrektion bei 100° C zu 0,025 ergeben, während Barth bei 80° C den Wert 0,03 (für das Intensitätsverhältnis 1,26) fand. Der Widerspruch zwischen diesen Zahlen läßt sich weitgehend durch den folgenden Unterschied der Versuchsbedingungen erklären; bei meiner Untersuchung befand sich das Cäsium im unteren Teil des Entladungsrohres und war auf 100° C erhitzt. Das obere Ende blieb kühl, beobachtet wurde die Mitte der Kapillare. Unter diesen Bedingungen betrug die Dichte des Cäsiumdampfes, dessen Strahlung zur Beobachtung kam, nur die Hälfte des Sättigungswertes. Dagegen war bei der Barthschen Untersuchung das obere Röhrenende höher erhitzt als das untere, so daß der Druck des Cäsiumdampfes in der Kapillare gleich dem am unteren Ende war, und daher für eine gegebene Temperatur doppelt so groß wie in meinem Versuch. Berücksichtigt man dies, so hätte meine Korrektion von 0,025 nach dem Barthschen Korrektionswert 0,05 betragen müssen. Das liefert den Wert 1,29 für das korrigierte Intensitätsverhältnis in genauer Übereinstimmung mit dem für den Kernspin $I = {}^7/_2$ geforderten Wert.

Diskussion. Barth bestimmte das Intensitätsverhältnis des Hyperfeinstrukturdubletts der Cäsiumlinie 4555 Å aus acht Messungen, deren Mittel 1,41 ergab. Diese acht Messungen lagen zwischen den Grenzen 1,26 und 1,58, unter ihnen hatten zwei den Wert 1,26. Aus diesen Messungen

läßt sich mit Sicherheit nur schließen, daß der Kernspin I zwischen $^7/_2$ und $^4/_2$ liegen muß (entsprechend den Intensitätsverhältnissen 1,29 und 1,50), und der Wert $^7/_2$ entsprechend einem Intensitätsverhältnis 1,29 kann nicht als ausgeschlossen angesehen werden. Darüber hinaus wurde oben gezeigt, daß diese Intensitätsmessungen einen systematischen Fehler aufweisen, der sie wahrscheinlich um 0,1 zu hoch erscheinen läßt. Berücksichtigt man das, so liegt der Mittelwert bei 1,31 und stimmt sehr gut mit dem für $I = {}^7/_2$ verlangten überein.

In einer früheren Arbeit habe ich dasselbe Intensitätsverhältnis gefunden; als Mittel aus etwa 60 Messungen ergab sich $1{,}27 \pm 0{,}02$. Derselbe Wert ergab sich für die Linie 4593. Es ist daher klar, daß, wenn durch eine genügend große Zahl von Messungen der zufällige Fehler des Mittels auf einen kleinen Betrag herabgedrückt wird und wenn keine systematischen Fehler vorliegen, die Intensitätsverhältnisse der Hyperfeinstrukturdublette der Cäsiumlinien 4555 und 4593 mit dem Wert 1,286 gut übereinstimmen, den die Theorie für das Kernmoment $^7/_2$ fordert. Der Wert $^7/_2$ stimmt mit dem von Kopfermann[1]) aus Abstandsverhältnissen in den Hyperfeinstrukturen von Linien des Funkenspektrums gefundenen überein, den auch Cohen[2]) nach der Rabischen Methode der magnetischen Ablenkung von Atomstrahlen ermittelt hat.

---

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **53**, 437, 1932. — [2]) W. Cohen, Phys. Rev. **46**, 713, 1934.

Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson.

Von **H. Barth** in München.

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Die von Herrn Jackson vorgeschlagene Erklärung für den Unterschied in unseren Ergebnissen kann aus folgendem Grunde nicht auf meine Messungen angewendet werden:

Das theoretische Auflösungsvermögen des von mir benutzten Stufengitters von $4{,}3 \cdot 10^5$ war schon mit Rücksicht auf die Lichtstärke bei weitem nicht voll ausgenützt, wie auch aus der in meiner Arbeit abgebildeten Photometerkurve ersichtlich ist. Die Spaltbreite begrenzte das Auflösungsvermögen auf höchstens $1{,}6 \cdot 10^5$. Dasselbe war also nur unwesentlich größer als das von Jackson für seine Anordnung mit der Lummerplatte angegebene Auflösungsvermögen $1{,}25 \cdot 10^5$.

Wenn auch die Größe des *Kernmomentes* durch die Messung der magnetischen Ablenkung des Atomstrahls inzwischen zu $^7/_2$ bestimmt wurde, muß ich für meine Bestimmung des *Intensitätsverhältnisses* der Dublett-Hyperfeinstruktur der Cäsiumlinie 4555 Å nach wie vor das Ergebnis $V = 1{,}41$ aufrechterhalten.

Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement", von Heinrich Gude[1]).

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

(Eingegangen am 27. Januar 1935.)

Meine seinerzeit in dieser Zeitschrift gemachte Bemerkung[2]): „Nach dem Aufsetzen des Prismas stellt man die Na-Linie in das Minimum der Ablenkung, indem man diese mit einer Lupe im Austrittsspalt beobachtet", bezog sich in erster Linie auf die *Kontrolle* der Justierung, damit der mit dem Instrument Arbeitende sicher ist, daß die Einstellungen an der Trommel der Dispersionsschraube auch die richtigen Wellenlängenwerte liefert. — Die einem solchen Spektrometer beigegebenen Prismen (Quarz oder Steinsalz) sind auf besonderen auswechselbaren Tischen montiert, und vor Beginn der Arbeit sollte lediglich geprüft werden, ob die Stellung des Prismas richtig ist. Dabei war vorausgesetzt, daß die übrige Justierung des Instruments unverändert richtig geblieben ist.

Daß die Justiermethode für ein Spiegelspektroskop eine andere wie die eines Linsenspektroskops ist, dürfte wohl allgemein bekannt sein. Der Einbau sämtlicher Einrichtungen in ein geschlossenes Gehäuse geschah in erster Linie deshalb, weil mehrfach der Wunsch geäußert wurde, diese Monochromatoren gleichzeitig auch als *Spektrographen*, insbesondere für das ultraviolette Gebiet zu verwenden. Diese Forderung war leicht zu erfüllen, indem man den Austrittsspalt gegen eine Kassettenlaufbahn auswechselbar einrichtete. Auf diese Weise wurde ein vollwertiger Spektrograph geschaffen, wie ich früher[3]) gezeigt habe.

Der Verfasser meint ferner, daß es durch den Einbau der Optik in ein Gehäuse schwierig sei, „die Grund*fläche* des Prismas genau gleichlaufend mit der Planspiegelebene zu stellen". Offenbar liegt hier ein Irrtum vor, denn die Grund*fläche*, mit der doch wohl die dritte nichtbrechende Fläche des Prismas gemeint wird, ist für die Justierung des Wadsworth-Spiegels

---

[1]) H. Gude, ZS. f. Phys. **93**, 388, 1935. — [2]) C. Leiss, ebenda **39**, 465, 1926. — [3]) C. Leiss, ebenda **72**, 825, 1931.

gegen das Prisma nicht maßgebend. Nötig ist, daß die Spiegelebene normal zur Halbierungsebene des brechenden Winkels und parallel der brechenden Kante des Prismas liegt. Angenommen die nichtbrechende Fläche sei nicht genau senkrecht zur Halbierungsebene des brechenden Winkels oder nicht genau parallel der brechenden Kante geschliffen, so würde die von Herrn Gude getroffene Justierung gänzlich unrichtig sein. Auch wenn die nichtbrechende Fläche, wie Gude voraussetzt, genau richtig geschliffen ist, braucht sie nicht in die durch die Spiegelfläche gelegte Ebene zu fallen. Es würde durchaus genügen, wenn nichtbrechende Fläche und Spiegelfläche einander parallel liegen.

Bemerkung zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement“ von Heinrich Gude in Eberswalde [1].

Von **R. Suhrmann** in Breslau.

(Eingegangen am 30. Januar 1935.)

Zu der obigen Arbeit möchte ich bemerken, daß Herr Dr. Gude sie von Eberswalde aus ohne mein Wissen zum Druck gegeben hat, und daß ich ihm, bevor er am 1. Oktober 1934 das Institut verließ, von einer Veröffentlichung seiner Versuchsergebnisse und Überlegungen abgeraten habe.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

---

[1] ZS. f. Phys. **93**, 388, 1935. (Eingegangen am 8. Dezember 1934.)

Berichtigung

zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle[1])
von **P. K. Sen-Gupta** in Kolhapur.

S. 652, Fig. 5 wird Fig. 6 (a).
S. 654, Fig. 6 (a) wird Fig. 6 (b).
S. 654, Fig. 6 (b) wird Fig. 7.
S. 656, Fig. 7 wird Fig. 5.

[1]) ZS. f. Phys. **88**, 647–660, 1934.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw."[1])
von **G. Wataghin** in San Paolo.

Auf S. 557, in der Formel (14), muß die untere Integrationsgrenze gleich Null gesetzt werden.

[1]) ZS. f. Phys. **92**, 547, 1934.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD"[1])
von **E. Olsson.**

S. 210, Zeile 6 von unten, lies $\varrho = 0{,}72222 \pm 0{,}00003$;
S. 210, Zeile 5 von unten, lies $\varrho^2 = 0{,}52160$.
S. 210, Zeile 3 und 4 von unten. Dieser Satz fällt weg.

[1]) ZS. f. Phys. **96**, 206, 1935.

Autorenregister.

Alam, Md. Sharf. Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld. S. 556.

Alichanian, A. I. s. Alichanow, A. I.

Alichanow, A. I., Alichanian, A. I. und Dželepow, B. S. Eine Untersuchung über die künstliche Radioaktivität. S. 350.

Auwers, O. v. Bemerkung zum Halleffekt von Kupferoxydul. S. 90.

Bäcklin, Erik. Absolute Wellenlängenbestimmung der Al $K\alpha_{1,2}$-Linie nach der Plangittermethode. S. 450.

Barth, H. Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson. S. 813.

Bausch, K. Untersuchung der Schiebegleitung an Zinneinkristallen. S. 479.

Becker, G. s. Valentiner, S.

Beutler, H. Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P^0_{3/2}$ und $^2P^0_{1/2}$. S. 177.

Broadway, L. F. Molekularstreuung in Gasen. S. 395.

Colberg, Rolf. Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern. S. 507.

Deb, Suresh C. s. Dutta, Arun K.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Dutta, Arun K. und Deb, Suresh C. Über die spektroskopische Untersuchung der Struktur der Halogenwasserstoffe. S. 127.

Dželepow, B. S. s. Alichanow, A. I.

Edlén, Bengt. Beitrag zu den Spektren F III, F II und F I. S. 433.

— Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff. S. 726.

Faessler, A. und Küpferle, G. Das relative Reflexionsvermögen einiger Röntgenspektrometerkristalle. S. 237.

Farkas, L. und Levy, S. Zur Bemerkung von H. C. Burger und P. H. v. Cittert. S. 427.

Finkelnburg, W. Bemerkung über die Deutung der kontinuierlichen Spektren von Flammen und Bogenentladungen. S. 201.

Flügge, S. Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik. S. 804.

Füchtbauer, Chr. und Gössler, F. Verschiebung und Verbreiterung hoher Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber und Xenon. Verbreiterung von Kalium durch Argon. S. 648.

Fünfer, Erwin s. Geiger, H.

Geiger, H. und Fünfer, Erwin. Die verschiedenen Strahlenarten im Gesamtbild der kosmischen Ultrastrahlung. S. 543.

Gerö, L. Über den $A\,^1\Pi$-Zustand des CO. S. 669.

— s. Schmid, R.

Gössler, F. s. Füchtbauer, Chr.

Gollnow, H. s. Schüler, H.

Gombás, Paul. Ein Näherungsverfahren zur analytischen Berechnung von Wechselwirkungsenergien atomarer Systeme in der Thomas-Fermischen Theorie. S. 378.

Gude, Heinrich. Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement. S. 388.

Guntsch, Arnold. Über das ultraviolette Bandenspektrum des Magnesiumhydrids und Magnesiumdeutrids. S. 534.

Haxel, O. Die Kernumwandlungen des Stickstoffs durch rasche α-Strahlen. S. 400.

Hedfeld, K. s. Scheib, W.

Heun, H. s. Wendt, Aug.

Hilgert, Richard. Vergleichende Messungen an Ultra- und γ-Strahlen mit Ionisationskammer und Zählrohr. S. 589.

Hippel, A. v. Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenid-Kristalle. S. 86.

Holst, W. Über die Rotationsstruktur der AlCl-Banden. S. 55.

Huber, A. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. S. 227.

Hylleraas, Egil A. Zur Konvergenzfrage gewisser Näherungslösungen der „äußeren" Gleichung des Zweizentrenproblems. S. 582.

Jackson, D. A. Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å. S. 809.

Jacyna (Jacyno), Witold. Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. IV. Die thermodynamischen Funktionen des Heliums. S. 338.

—, Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Berichtigung zu der Arbeit: „Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung". S. 278.

—, —, —, —. Bemerkung zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. S. 348.

Jaffe, Hans. Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte. S. 741.

Jakowlew, K. P. Über die Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone. S. 644.

Jánossy, Ludwig s. Kolhörster, Werner.

Jensen, H. Ergänzung zur Arbeit: Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom. S. 232.

— Bemerkung zur Arbeit von Herrn G. Steensholt: „Über die Stabilität der Ionengitter". S. 236.

Jordan, P. Zur Neutrinotheorie des Lichtes. S. 464.

Kalabuchow, N. Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika. S. 702.

Kluge, W. Der spektrale Photoeffekt an kompakten Cäsiumschichten. S. 636.

— Beitrag zur „durchsichtigen" Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme. S. 789.

Knauer, Friedrich. Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway. S. 397.

Kolhörster, Werner. Höhenstrahlung und Nova Herculis. S. 429.

— und Jánossy, Ludwig. Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe. S. 111.

Kratzenstein, Marius. Untersuchungen über die „Wolke" bei Molekularstrahlversuchen. S. 279.

Krbek, F. v. Wellenmechanik und Kausalität. S. 123.

Kudar, Hans. Physikalische Grundlagen der Plastik von Hohlspiegelbildern. S. 473.

Küpferle, G. s. Faessler, A.

Kuo, Teh-hsin. Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters. S. 769.

Leiss, Carl. Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer u. Thermoelement", von Heinrich Gude. S. 814.

Levy, S. s. Farkas, L.

Liempt, J. A. M. v. und Vriend, J. A. de. Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen. S. 100.

Lotmar, W. Zur Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen. S. 528.

Maier, Eugen. Die Glimmentladung im Gasstrom hoher Geschwindigkeit. S. 65.
Mandel, H. Über den möglichen physikalischen Sinn der negativen Energie der Elektronen. S. 329.
Mangler, Werner. Einfluß der Ziehrichtung auf die Zerreißfestigkeit von gezogenem Plattenglas. S. 173.
Minkowski, R. Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien. S. 731.
Mitra, S. M. Über die kontinuierliche Bande des Glycerins. S. 141.
Mohr, O. Der Einfluß der Sauerstoffbeladung auf das elektrische Verhalten der Ventilschichten von W, Ta, Nb. S. 298.
Nähring, E. Atomstreuvermögen von Palladium für Kupfer-K-Strahlung. S. 197.
Obnorsky, A. s. Jacyna, W.
Olsson, E. Das Absorptionsspektrum des NaD. S. 206.
— Berichtigung zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD". S. 816.
Parfentjew, T. s. Jacyna, W.
Planck, Max. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. S. 696.
Pogány, Béla. Beobachtungen über die Zeeman-Aufspaltungen von Linien des Krypton I-, Argon I- und Xenon I-Spektrums. (II. Mitteilung.) S. 364.
Preisach, F. Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen–Nickel-Legierungen. S. 245.
Priebsch, Josef A. Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in verschiedenen Gasen. S. 22.
Purcaru, Ilie C. Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung. S. 315.
Racah, Giulio. Bemerkung zur Arbeit von Herrn Gamow: Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen. S. 704.
Ramsauer, C. Bemerkung zu der Arbeit: „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen" von E. Rupp in Berlin-Reinickendorf. S. 432.
Rao, B. S. Madhava. Über die ein mechanisches System betreffenden Theoreme von Liouville und Stäckel. S. 320.
Reichenbach, Hans. Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. 792.
Reinsberg, C. Zur Theorie der Druckverschiebung der Spektrallinien in der Nähe des Serienendes. S. 416.
Reiss, Karl Hans. Über eine neuartige lichtelektrische Apparatur, speziell zur Untersuchung von Lichtzählern. S. 411.
Rupp, E. Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen". S. 278.
Russ, E. Fr. Der Induktionsofen ohne Badbewegung beispielsweise zum Schmelzen von Leichtmetallen. S. 220.
Schaffernicht, W. Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder. S. 762.
Scheib, W. und Hedfeld, K. Berichtigung zu unserer Arbeit: Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10 381 Å. S. 428.
Schmellenmeier, Heinz. Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit. S. 705.
Schmid, R. und Gerö, L. Über die $B\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$- und $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$-Banden des Kohlenoxyds. S. 656.
Schmoller, P. v. Untersuchungen über den Matteucci-Effekt. S. 35.
— Über unsymmetrische Rechteckschleifen bei zirkularer Magnetisierung. S. 52.
Schopper, Erwin. Neubestimmung der elektrischen Elementarladung. S. 1.
Schüler, H. und Gollnow, H. Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen. S. 611.
Seeliger, R. und Sommermeyer, K. Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung. S. 692.
Sen-Gupta, P. K. Berichtigung zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle. S. 816.
Sitte, Kurt. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von M. Planck. S. 698.
Smekal, Adolf. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. W. Stepanow. S. 125.

Smekal, Adolf. Eine neue Translationsbedingung. S. 166.
Sommermeyer, K. s. Seeliger, R.
Steck, Max. Die Massenvariabilität aus der Hypothese von de Broglie. S. 634.
Steensholt, G. Bemerkung über die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls. S. 620.
Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. V. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (2. Teil). S. 676.
Suhrmann, R. Bemerkung zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement" von Heinrich Gude in Eberswalde. S. 815.
Trumpy, B. Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. S. 624.
Valentiner, S. und Becker, G. Über Heuslersche Legierungen. S. 629.
— Über das System Nickel—Mangan. S. 795.
Volz, Helmut. Über die Trennschärfe von Zählanordnungen. S. 539.
Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. v.
Wataghin, G. Berichtigung zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw." S. 816.
Weisskopf, V. Über die Polarisation der Elektronen bei der Streuung an Kristallen. S. 561.
Wendt, Aug. und Heun, H. Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. S. 92.
Wirtz, Karl. Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit homogener Glasstäbe. S. 292.
Wolff, Heinz. Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus von Steinsalzkristallen in höheren Temperaturen. S. 147.
Worobjew, A. Über den elektrischen Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz bei Beleuchtung. S. 269.
Zirkler, Joh. Studie mit ThC''. S. 477.